



**Sara Filipa  
Alves Santos**

**Efeito do revestimento nas propriedades das rolhas  
de cortiça**



**Sara Filipa  
Alves Santos**

**Efeito do revestimento nas propriedades das rolhas  
de cortiça**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovich Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e Engenheiro Rui Pedro Silva, Engenheiro de Processo da Cork Supply Portugal.

Dedico este trabalho aos meus pais e ao Raúl.

## **o júri**

presidente

**Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Dmitry Victorovich Evtugin**

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor João André da Costa Tedim**

Investigador auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Ao meu orientador, o professor Doutor Dmitry Victorovich Evtyugin, pelo incentivo e por todos os conhecimentos transmitidos durante o meu percurso académico.

À Cork Supply Portugal pela oportunidade que me proporcionou a fim de elaborar e desenvolver esta tese em ambiente empresarial, nomeadamente ao Engenheiro Rui Pedro Silva por todo o seu apoio e disponibilidade e à Supervisora Susana Duarte, Técnicas Joélia Amorim e Liliana Fardilha pela transmissão de conhecimentos durante os trabalhos laboratoriais na Cork Supply.

Uma palavra de reconhecimento à Mestre Sandra Magina pela simpatia e ajuda nos trabalhos laboratoriais realizados na Universidade de Aveiro.

A todos os meus amigos que me apoiaram nos bons e maus momentos. Especialmente à Jéssica Pereira, Carla Sousa e Tânia Silva, companheiras de toda esta jornada.

Um agradecimento a toda a minha família pela incondicional força que sempre me deram.

Agradeço especialmente aos meus pais pelos sacrifícios passados para que este momento fosse possível, e ao Raúl por todo o carinho.

## palavras-chave

Rolhas de Cortiça, Revestimento Colorido, Tratamento de Superfície, Capilaridade, Inserção, Força de Extração, Gráfico de Molhabilidade, FTIR-ATR

## resumo

A utilização de revestimentos poliméricos em rolhas de cortiça natural é uma prática recorrente na indústria de produção de rolhas. A sua aplicação tem como principal objetivo a melhoria da qualidade visual das rolhas. Contudo, este tratamento altera também as suas características de molhabilidade, pelo que é importante otimizar os processos de revestimento de superfície.

O presente trabalho teve como objetivo principal a averiguação da influência de um revestimento colorido e de diferentes tratamentos de superfície no comportamento da rolha em garrafa. Foram utilizadas amostras, cedidas pela Cork Supply Portugal, provenientes de quatro branqueamentos distintos (LVL, CSP, CPI e SIL). Foram estudadas amostras com e sem revestimento colorido e, todas elas, tratadas superficialmente com quatro tipos de tratamento (TS1, TS2, TS3 e TS4), sendo as quantidades de parafina e silicone administradas todas diferentes.

Para observar o efeito do revestimento colorido e dos tratamentos de superfície nas rolhas de cortiça, procedeu-se a testes para determinação de capilaridade, inserções e forças de extração, simulando as condições de engarrafamento/extração do cliente, de forma a verificar a conformidade dos resultados. Todos estes testes procederam-se nas instalações da CSP.

Foram também efetuados testes de molhabilidade pela determinação de ângulos de contacto para três diferentes solventes, nomeadamente água, formamida e diiodometano, e obtidos os *Wetting Envelopes*, pelo método de OWRK, de forma a prever a molhabilidade das várias amostras. Os procedimentos experimentais descritos efetuaram-se nos laboratórios da Universidade de Aveiro.

Aliando as análises aos vários testes efetuados, concluiu-se que o revestimento colorido tem um possível efeito favorecedor nas propriedades mecânicas das rolhas de cortiça, possui maior recetividade aos agentes lubrificantes e maior molhabilidade. Relativamente aos tratamentos de superfície, o melhor, tendo em conta os fatores de molhabilidade, foi o TS4, proporcionando melhor vedação ao vinho. Já a respeito da lubrificação, verificou-se melhores resultados para os tratamentos TS1 e TS2. A lavação SIL apresenta menor afinidade aos agentes vedantes e a CSP possui maior recetibilidade aos agentes lubrificantes.

**keywords**

Cork Stoppers, Color Coating, Surface Treatment, Capillarity, Insertion, Extraction Force, Wetting Envelope, FTIR-ATR

**abstract**

The use of polymeric coatings on natural cork stoppers is a standard practice in the stoppers manufacturing industry. Its application aims to improve the visual quality of the corks, but this treatment also changes its sealing characteristics and wettability, so it is important to optimize the surface coating processes for improving stoppers as a final product.

This study aimed to investigate the influence of a colored coating and different surface treatments on the behavior of the cork in the bottle. Samples were used, provided by Cork Supply Portugal, from four separate bleaching processes (LVL, CSP, CPI and SIL). Samples were studied with and without color coating, and all of them superficially treated with four types of processing (TS1, TS2, TS3 and TS4), with different quantities of paraffin wax and silicone administered.

To observe the effect of colored coating and surface treatments in cork stoppers, we proceeded to test for capillarity, inserts and extraction forces, simulating the bottling/extraction conditions of the customer in order to check the conformity of results. All these tests proceeded in the CSP facilities.

There were also made wettability testing by determining contact angles for three different solvents, namely water, formamide, and diiodomethane, and the Wetting Envelopes obtained through OWRK method to predict the wettability of the various samples. The described experimental procedures were made in the laboratories of the University of Aveiro.

Combining the analysis made to various tests, it was concluded that the color coating has a possible favoring effect on the mechanical properties of the cork stoppers, it has a higher receptivity for the lubricants and higher wettability. For the surface treatment, the best, in view of the wettability factors, was TS4, providing better wine sealing. Now, regarding lubrication, it has been found that the best results are for TS1 and TS2 treatments. The washing SIL has a lower affinity to sealant agents and CSP has higher to lubricant agents.





# Índice

Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas .....	v
Abreviaturas e Simbologia .....	vii
1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento Temático .....	1
1.2. Apresentação da Empresa Cork Supply Portugal .....	2
1.3. Fundamentos do Trabalho e Objetivos .....	3
2. Indústria Corticeira .....	5
2.1. A Cortiça .....	5
2.1.1. Estrutura Morfológica da Cortiça .....	5
2.1.2. Composição Química da Cortiça .....	7
2.2. Produção de Rolhas .....	8
2.2.1. Etapas da Produção .....	8
2.3. Caracterização da Superfície das Rolhas .....	11
2.3.1. Revestimento Colorido .....	12
2.3.2. Tratamento de Superfície .....	14
2.3.3. Determinação das Propriedades Mecânicas e de Vedação .....	16
2.3.4. Caracterização de Composição Química .....	25
3. Metodologia Experimental .....	27
3.1. Amostras em Estudo .....	27
3.2. Materiais e Métodos .....	28
4. Resultados e Discussão .....	33
4.1. Determinação de Capilaridade .....	33
4.2. Teor de Humidade .....	33
4.3. Análise das Inserções .....	34
4.4. Análise das Forças de Extração .....	36
4.5. Análise dos Ângulos de Contacto .....	38
4.6. Tensão Superficial das Rolhas e seus Componentes Polares e Dispersivos .....	40

4.6. Wetting Envelope.....	42
4.7. FTIR-ATR .....	45
5. Conclusões.....	52
Bibliografia.....	54
Apêndice .....	61
A. Humidades.....	61
B. Inserções.....	62
C. Forças de Extração.....	63
D. Ângulos de Contacto.....	64
E. Energia Livre de Superfície .....	67
F. <i>Wetting Envelopes</i> .....	68

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Sede da Cork Supply Portugal, São Paio de Oleiros.....	2
Figura 1.2 – Esquema de obtenção de amostras.....	3
Figura 1.3 – Esquema de tarefas de trabalho.....	4
Figura 2.1 - Identificação da estrutura do tronco do sobreiro.....	6
Figura 2.2 – Células de Cortiça.....	6
Figura 2.3 – Fluxograma do processo produtivo da Cork Supply Portugal.....	9
Figura 2.4 – Principais componentes das tintas.....	13
Figura 2.5 – Imagem da organização molecular na interface.....	17
Figura 2.6 – Ângulo de contacto de uma gota de líquido quando depositada sobre uma superfície sólida.....	18
Figura 2.7 – Método da gota pendente e Método da gota séssil.....	20
Figura 2.8 – Funcionamento do FTIR-ATR.....	26
Figura 3.1 – Amostras em período de repouso e exemplo de capilaridade numa rolha de cortiça.....	28
Figura 3.2 – Conjunto de garrafas em período de repouso após inserção das rolhas de cortiça e inserção irregular.....	29
Figura 4.1 – Valores médios de humidade para diferentes tratamentos de superfície.....	34
Figura 4.2 – Gráfico dos valores de inserção para cada fornecedor.....	35
Figura 4.3 – Gráfico dos valores de força de extração para cada fornecedor.....	37
Figura 4.4 – Valores médios de ângulos de contacto de CSP para os três líquidos usados.. ..	39
Figura 4.5 – Valores médios de energia livre de superfície .....	40
Figura 4.6 – <i>Wetting Envelope</i> de TS4 para o ângulo de contacto de 90° .....	43
Figura 4.7 – Espectro FTIR-ATR para as amostras LVL.....	47
Figura 4.8 – Espectro FTIR-ATR para as amostras CSP.....	47
Figura 4.9 – Espectro FTIR-ATR para as amostras CPI.....	48
Figura 4.10 – Espectro FTIR-ATR para as amostras SIL.....	48

Figura D1 – Valores médios de ângulos de contacto de LVL para os três líquidos usados..	65
Figura D2 – Valores médios de ângulos de contacto de CPI para os três líquidos usados..	65
Figura D3 – Valores médios de ângulos de contacto de SIL para os três líquidos usados..	66
Figura F1 – <i>Wetting Envelope</i> de TS1 para o ângulo de contacto de 60°	68
Figura F2 – <i>Wetting Envelope</i> de TS2 para o ângulo de contacto de 60°	69
Figura F3 – <i>Wetting Envelope</i> de TS3 para o ângulo de contacto de 60°	69
Figura F4 – <i>Wetting Envelope</i> de TS4 para o ângulo de contacto de 60°	70
Figura F5 – <i>Wetting Envelope</i> de TS1 para o ângulo de contacto de 90°	70
Figura F6 – <i>Wetting Envelope</i> de TS2 para o ângulo de contacto de 90°	71
Figura F7 – <i>Wetting Envelope</i> de TS3 para o ângulo de contacto de 90°	71

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Valores médios de composição química da cortiça.....	7
Tabela 3.1 – Tipos de tratamento superficial administrados nas rolhas.....	27
Tabela 3.2 – Valores para as componentes polares, dispersivas e totais dos solventes utilizados.....	31
Tabela 3.3 – Valores para as componentes polares, dispersivas e totais das várias soluções de etanol utilizadas.....	32
Tabela 4.1 – Valores médios de ângulos de contacto dos quatro fornecedores.....	39
Tabela 4.2 – Valores médios de energia livre de superfície, discriminando o revestimento.....	41
Tabela 4.3 – Estruturas químicas presentes na superfície de rolhas tratadas superficialmente detetadas através da análise de espectros de FTIR.....	45-46
Tabela 4.4 – Valores de absorbância para o comprimento de onda associado à parafina.....	49
Tabela 4.5 – Valores de absorbância para o comprimento de onda associado ao silicone.....	51
Tabela A1 – Valores de humidade média para as diferentes lavações.....	61
Tabela B1 – Valores de inserções médias para as diferentes lavações.....	62
Tabela C1 – Valores de forças de extração médias para as diferentes lavações.....	63
Tabela D1 – Valores de ângulos de contacto médios para as diferentes lavações.....	64
Tabela E1 – Valores das componentes polares, dispersivas e totais para as diferentes lavações .....	67



## Abreviaturas e Simbologia

CSG	Grupo Cork Supply
CSP	Cork Supply Portugal
CSP1	Cork Supply Portugal 1 – São Paio de Oleiros
CSP2	Cork Supply Portugal 2 – Rio Meão
CSP3	Cork Supply Portugal 3 – Montijo
FDA	Food and Drug Administration
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em modo de refletância total atenuada
$g$	Constante gravitacional ( $m/s^2$ )
ISO	International Organization for Standardization
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaeble
$R$	Raio da curvatura da gota no ápice (m)
$W_A$	Trabalho de adesão (mN/m)
TCA	Tricloroanisol
TS	Tratamento de superfície
$\beta$	Fator de forma
$\gamma_L$	Tensão superficial (mN/m)
$\gamma_L^d$	Componente dispersiva da tensão superficial (mN/m)
$\gamma_L^p$	Componente polar da tensão superficial (mN/m)
$\gamma_s$	Energia livre de superfície (mN/m)
$\gamma_s^d$	Componente dispersiva da tensão superficial (mN/m)
$\gamma_s^p$	Componente polar da tensão superficial (mN/m)
$\gamma_{SL}$	Energia livre interfacial entre sólido e líquido (mN/m)
$\Theta$	Ângulo de contacto (rad)
$\Delta\rho$	Diferença de densidade entre os fluidos na interface ( $kg/m^3$ )





# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento Temático

Desde a antiguidade que a cortiça é utilizada para várias aplicações, principalmente devido às suas excepcionais propriedades vedantes [1]. Foi, no entanto, no século XVII que a cortiça foi usada, pela primeira vez, como vedante de garrafas pelo frade francês Don Pierre Pérignon [2]. A rolha tornou-se conhecida em Portugal no início do século XVIII, sendo a partir desta altura que a exploração dos grandes sobreirais na Península Ibérica teve como objetivo a produção de rolhas de cortiça [3].

Atualmente, Portugal é o maior produtor e transformador de cortiça da *Quercus suber L.* [4], contribuindo para mais de 60% da cortiça mundialmente produzida. Esta matéria-prima representa uma valiosa fonte de rendimento proveniente, sobretudo, do mercado externo [5]. Com base na distribuição geográfica, Portugal concentra cerca de 32% da área cultivada mundialmente, o que corresponde a uma área superior a 730 mil hectares [6]. As florestas de sobreiro, denominadas por *montado*, estão esmagadoramente concentradas na zona sul do país, mais concretamente no Alentejo, responsável por cerca de 72% das florestas de sobreiro em Portugal [7]. As principais áreas do país nas quais a indústria corticeira se concentra são em Aveiro (Município de Santa Maria da Feira) e Setúbal, correspondendo a cerca de 75% e 12% do sector, respetivamente [8]. Em 2013, o setor contava com cerca de 600 empresas a operar em Portugal, que produzem cerca de 40 milhões de rolhas por dia e empregam cerca de oito mil trabalhadores [6]. Apesar das vastas aplicações que a cortiça possui, as rolhas representam mais de 60% do total que é produzido [9].

Uma forma de aprimorar a qualidade das rolhas de cortiça natural (molhabilidade, lubrificação, etc.), consideradas como produto de excelência pelos vários apreciadores de vinhos, consiste na otimização da qualidade dos vedantes e lubrificantes, da qual fazem parte os processos de revestimento colorido e o tratamento de superfície, ambos analisados e tratados neste trabalho. Nomeadamente, determinar qual o contributo do revestimento colorido e branqueamento, assim como a quantidade de parafina e silicone adicionados à superfície das rolhas.

## 1.2. Apresentação da Empresa Cork Supply Portugal

A Cork Supply Portugal (CSP) é uma corporação pertencente ao Grupo Cork Supply (CSG). O grupo CSP é um dos maiores fornecedores de rolhas naturais para a indústria vinícola a nível global. O Grupo Cork Supply foi fundado em 1981, na Califórnia, EUA, por Jochen Michalski, comercializando rolhas naturais importadas de várias fábricas portuguesas e com destino à reconhecida região vinícola norte-americana. Em 1995, o Grupo fundou a Cork Supply Portugal, sediada em São Paio de Oleiros ([Figura 1.1](#)). Atualmente a CSP possui uma produção global e operações de serviço ao cliente por toda a Europa, América do Norte, América do Sul, Austrália e África do Sul [10, 11].



Figura 1.1 - Sede da Cork Supply Portugal, São Paio de Oleiros [10].

Em Portugal, a empresa possui três unidades fabris, cada uma dedicada a diferentes etapas de produção das rolhas. A unidade de preparação, no Montijo (CSP3), dedicada à seleção e preparação de cortiça proveniente dos produtores florestais para o processo de cozedura; a unidade de produção, em São Paio de Oleiros (CSP1), dedicada à produção de rolhas naturais, onde se procede às etapas de lavagem, processo Innocork® e revestimento colorido; a unidade de finalização, em Rio Meão (CSP2), dedicada à marcação, tratamento de superfície, embalagem e controlo da qualidade de todas as rolhas.

### 1.3. Fundamentos do Trabalho e Objetivos

Este trabalho teve três objetivos principais: 1) realizar testes mecânicos (controlo de qualidade) em rolhas de cortiça, que consistem em amostras com 4 branqueamentos diferentes, com e sem revestimento colorido, tratadas superficialmente com 4 tipos de tratamentos de parafina e silicone distintos; 2) realizar testes de molhabilidade e caracterização química para as diferentes superfícies provenientes das mesmas amostras no ponto 1; 3) relacionar os resultados obtidos e determinar qual o contributo do revestimento colorido, branqueamento e tratamento de superfície na obtenção dos requisitos exigidos em termos de vedação e extração da rolha e no comportamento da rolha em contacto com o vinho, de forma a prever o comportamento em garrafa.

O esquema ilustrativo dos processos pelos quais passam as amostras está representado pela [Figura 1.2](#), o esquema de tarefas na [Figura 1.3](#).

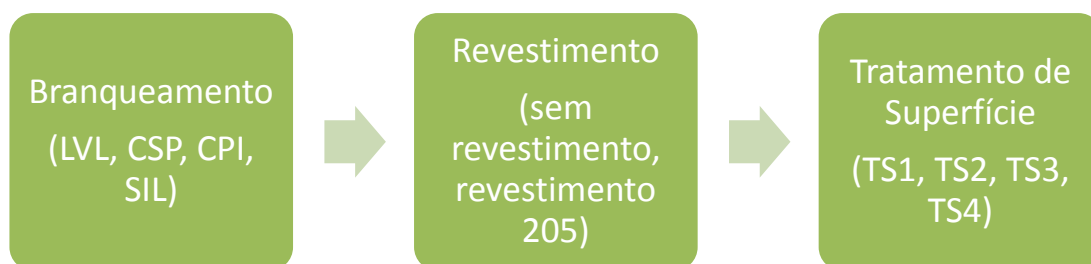


Figura 1.2 – Esquema de obtenção de amostras.

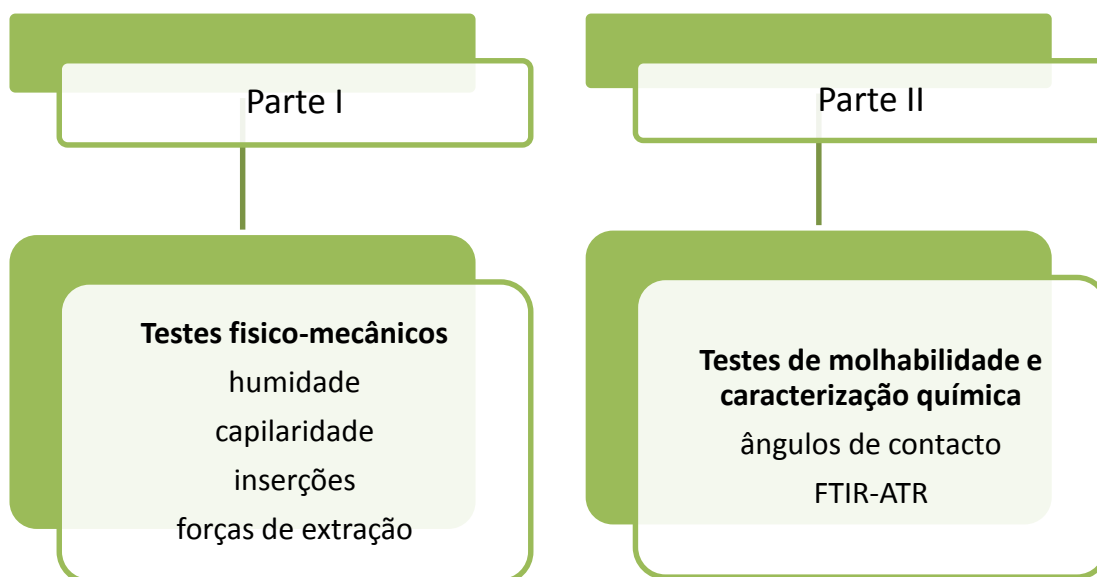


Figura 1.3 – Esquema de tarefas do trabalho.

Todos os trabalhos integrantes da parte I procederam-se nas instalações da CSP2, enquanto os procedimentos da parte II decorreram nos laboratórios da Universidade de Aveiro.

Com este estudo foi possível determinar qual o contributo do revestimento colorido/tratamento de superfície na obtenção dos requisitos exigidos em termos de vedação e extração da rolha e no comportamento da rolha em contacto com o vinho. Os resultados obtidos, relacionados com ensaios de força de extração, inserções e progressões em garrafa, permitem a otimização da quantidade de tratamento de superfície a ser aplicada.

Esta dissertação está estruturada da seguinte forma: o capítulo 2 é dedicado à caracterização da cortiça e às etapas de produção de rolhas, salientando os processos de revestimento; o capítulo 3 faz uma descrição da metodologia experimental usada ao longo do estudo, fazendo referência às amostras, materiais e métodos usados; no capítulo 4 são apresentados todos os resultados obtidos experimentalmente e é feita uma discussão dos mesmos; o último capítulo, 5, é dedicado às conclusões retiradas de todo este projeto e à sugestão de trabalho futuro.

## 2. Indústria Corticeira

### 2.1. A Cortiça

A cortiça utilizada para produção de rolhas é extraída da casca do sobreiro, *Quercus suber* L. (Figura 2.1) [12], que tem a grande particularidade de se regenerar [13], tratando-se de um material renovável e sustentável [4]. O sobreiro é uma árvore de porte médio, com uma altura média de 15 a 20 metros, crescimento lento e de grande longevidade, podendo atingir 250-350 anos, embora se considere que a idade limite para a produção de cortiça seja entre os 150 e os 200 anos [14]. Apenas ao fim de 40-50, anos a cortiça possui a qualidade requerida para poder ser utilizada em rolhas [13]. O sobreiro pode ser descortiçado de 9 em 9 anos após o primeiro descortiçamento [13], isto significa que um sobreiro poderá gerar cortiça, apta à fabricação de rolhas, cerca de 13 vezes durante o seu ciclo de vida [15].

#### 2.1.1. Estrutura Morfológica da Cortiça

As características mais importantes que diferenciam a cortiça de outras matérias-primas residem principalmente na sua estrutura. A cortiça é um material leve (baixa densidade), elástico, praticamente impermeável a líquidos e gases, isolante térmico, elétrico e acústico, sendo também praticamente imputrescível [16, 17, 18]. Estas propriedades são consequência da sua estrutura macroscópica e microscópica.

##### 2.1.1.1. Estrutura Macroscópica da Cortiça

Ao longo da espessura da cortiça, é possível observar os anéis de crescimento, distinguíveis por serem formados por células com diferentes dimensões e espessuras das suas paredes celulares, dependendo se formadas durante a primavera/verão ou outono/inverno [19].

Após a extração da cortiça, a parte exterior do entrecasco fica exposta, formando-se sucessivamente novas camadas de células na parte interior deste, originando-se a *raspa* que constitui a parte externa da cortiça que, quando seca, contrai e endurece, fendilhando por ação do aumento do perímetro exterior em relação ao perímetro interior devido ao crescimento. Analogamente, a parte interna do tecido suberoso, que corresponde à última camada de crescimento anual, é designada por *barriga* ou *ventre*.

Esta tem menor elasticidade do que as outras camadas e apresenta orifícios dos canais lenticulares (poros) [16]. A representação esquemática da formação de cortiça encontra-se na [Figura 2.1](#).

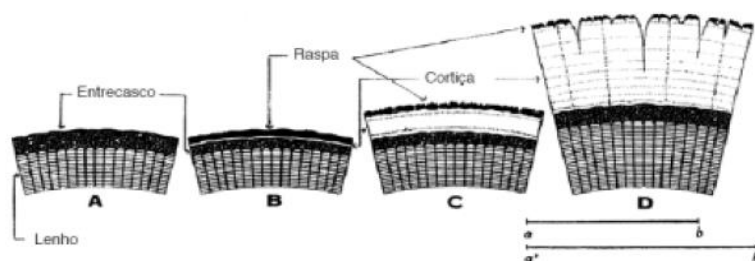


Figura 2.1 - Identificação da estrutura do tronco do sobreiro [13].

Dentro das discontinuidades, existem os canais lenticulares que atravessam radialmente a cortiça e que, transversalmente, dão origem aos poros. O tipo de poros, a sua dimensão, quantidade e distribuição (porosidade) são um fator determinante na qualidade da cortiça [19, 20].

#### 2.1.1.2. Estrutura Microscópica da Cortiça

Microscopicamente, a cortiça é constituída por camadas de células de aspeto alveolar (aspeto de colmeia) [4], dispostas de modo compacto, sem espaços livres, e de uma forma regular, sendo a parede celular constituída por cinco camadas, [Figura 2.2](#). As duas camadas interiores são suberificadas, conferindo a impermeabilidade à cortiça, a camada intermédia é lenhificada, garantindo rigidez e estrutura, e as duas camadas exteriores são as que formam as cavidades celulares [9].

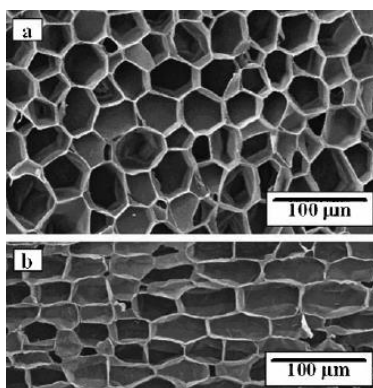


Figura 2.2 – Células de Cortiça. a – secção radial; b – secção tangencial [21].

As dimensões celulares e o resultante espessamento de cada camada de cortiça variam de acordo com as condições climáticas de cada estação na qual foram formadas [18]. Durante a primavera/verão as células geradas possuem membranas celulares com uma espessura mais fina (1 a 1,25  $\mu\text{m}$ ) e no outono/inverno uma espessura maior (2 a 2,5  $\mu\text{m}$ ).

O volume das paredes das células é de cerca de 10-15 % do volume total, ou seja, existe um espaço oco que representa cerca de 85-90 %, proporcionando a este material propriedades de isolamento e flexibilidade [19, 22].

### 2.1.2. Composição Química da Cortiça

As propriedades específicas da cortiça resultam, em grande medida, da sua constituição química, que pode ser dividida em dois tipos de componentes: os *componentes estruturais* e os *não-estruturais*.

Os componentes estruturais são macromoléculas insolúveis que conferem às células a sua forma e grande parte das suas características físicas e químicas. Na cortiça, os componentes estruturais são a *suberina*, a *lenhina* e os polissacarídeos (*celulose* e *hermiceluloses*) [16].

Os componentes não-estruturais classificam-se em *extrativos* e *não extrativos*, ou componentes inorgânicos. Os extrativos são compostos de massa molecular pequena e são classificados em dois grupos: as *ceras* e os *taninos* [19].

Tabela 2.1 – Valores médios de composição química da cortiça [16].

Componente	% massa seca
Suberina	45
Lenhina	27
Polissacarídeos	12
Ceróides	6
Taninos	5
Outros	4

Como se pode verificar pela [Tabela 2.1](#), a suberina é o principal componente estrutural das células da cortiça e a lenhina o segundo principal, daí que as propriedades deste material dependem em grande parte dos dois compostos. Existe uma diversidade natural na composição da cortiça que não depende da origem geográfica de produção, mas sim da variação proporcional destes dois compostos, o que traduz numa variabilidade das propriedades da cortiça [23]. Relativamente à suberina, esta oferece importantes propriedades como impermeabilidade, isolamento e deformabilidade às células. Já a lenhina dá rigidez às paredes celulares e os polissacarídeos oferecem resistência mecânica [13].

## **2.2. Produção de Rolhas**

Atualmente, e com o aumento da quota de mercado por parte das rolhas alternativas, existe uma crescente preocupação em melhorar os processos de produção de rolhas naturais e, assim, aumentar o nível de qualidade a proporcionar ao consumidor.

Existem alguns parâmetros a ter em conta ao aferir a qualidade das rolhas, tais como: densidade, humidade, capilaridade, força de extração e padrão visual. Devem ser feitas amostragens de forma a garantir o controlo da qualidade do produto [15]. A classificação da qualidade das amostragens, que podem conter diferentes tipos de defeitos, pode ser feita de forma automatizada, por análise de imagem, ou, preferencialmente, por classificação manual [24].

### **2.2.1. Etapas da Produção**

A produção de rolhas de cortiça natural compreende várias etapas, iniciando-se no descortiçamento e finalizando no embalamento das rolhas para o cliente [25]. O processo industrial de produção pode mudar de fabricante para fabricante, mas a sequência de passos é geralmente aquela que é apresentada na [Figura 2.3](#), baseada no processo da Cork Supply Portugal.





Figura 2.3 – Fluxograma do processo produtivo da Cork Supply Portugal [26, 27].

#### 2.2.1.1. Preparação da cortiça

Depois de despojadas dos sobreiros, as pranchas de cortiça (porções retangulares) são separadas de acordo com a sua qualidade e aplicabilidade (rolhas, discos ou aglomerados de cortiça) e empilhadas ao ar livre, de forma a estarem sujeitas a diferentes condições atmosféricas, submetendo-se a um período de estabilização de cerca de 6 meses o que permite a oxidação de polifenóis, purga da seiva e estabilização da textura da cortiça [25, 28].

Após este primeiro período de estabilização, as pranchas de cortiça são submetidas a um processo de fervura com água para diminuir a sua densidade, tornando-se mais suaves e obtendo uma forma plana. No final da cozedura, inicia-se um segundo período de estabilização (1 a 4 semanas), onde as pranchas são secas ao ar livre com o intuito de as aplanar e para que atinjam uma dureza e um teor de humidade (entre 6 a 8%) que permitam o seu corte. Após este repouso, as pranchas são aparadas e separadas por classes, segundo a sua qualidade, espessura e defeitos que apresentem [25, 28].

#### 2.2.1.2. Produção das rolhas

Após a receção da cortiça em prancha, procede-se a *rabaneação* que consiste no corte das pranchas em pequenas porções designadas por *rabanadas*, de modo a terem uma largura ligeiramente superior ao comprimento das rolhas. Este processo pode ser feito manualmente ou de forma semiautomática [9, 29, 30]. A operação subsequente designa-se *brocagem* e consiste na perfuração da cortiça com uma broca, de modo a ser obtida uma rolha cilíndrica, sem deformações, nos limites dimensionais pré-definidos (superiores aos limites da rolha acabada) [29, 31, 32].

Seguidamente as rolhas sofrem uma retificação dimensional que consiste numa operação mecânica de abrasão/polimento dos topos e superfície – *ponçamento* (correção do diâmetro da rolha) e *topejamento* (correção do comprimento da rolha de acordo com o pretendido) – para assegurar as especificações dimensionais da rolha de cortiça. Esta operação efetua-se em máquinas que atuam por meio de cilindros e discos abrasivos, em rotação [25, 27, 31, 32]. Nesta altura as rolhas estão prontas para serem submetidas a uma primeira seleção eletrónica, onde são divididas em diferentes categorias atribuídas em função da porosidade da rolha [29].

Depois segue-se a etapa de *lavagem* ou *branqueamento* (lavagem é o termo frequente na indústria), que consiste no processo de lavagem das rolhas de cortiça utilizando peróxido de hidrogénio ou ácido peracético [13, 25]. Esta operação destina-se a assegurar a limpeza, despoeiramento e desinfeção das rolhas, conferindo-lhes simultaneamente um aspeto mais uniforme e uma cor mais clara [25, 27, 29], o que oferece alguma vantagem comercial, visto o branqueamento da rolha diminuir o impacto visual da porosidade e, desse modo, aparentar melhor qualidade [33]. O método de lavagem mais utilizado baseia-se na lavagem com peróxido de hidrogénio. Este processo consiste na imersão das rolhas ao longo de 5 minutos, com agitação, numa solução contendo 10% de peróxido de hidrogénio e 1% de hidróxido de sódio. Após um repouso de 30 minutos à temperatura ambiente, as rolhas passam por água limpa durante 2 minutos, com agitação. Com o objetivo de serem neutralizados os peróxidos residuais, as rolhas são posteriormente imersas durante 5 minutos numa solução de ácido cítrico com concentração de 1% (m/v). Depois da lavagem, as rolhas são submetidas a uma pré-secagem [27].

Com vista à otimização do desempenho sensorial das rolhas, na CSP estas são submetidas a uma tecnologia patenteada, INNOCORK®, que completa o processo de desinfecção da rolha [29, 31, 32] e extrai o TCA (tricloroanisol) e outros compostos orgânicos voláteis indesejáveis presentes nas rolhas cortiça [27].

A etapa subsequente, a secagem, garante um comportamento mecânico vantajoso e que não haja desenvolvimento microbiano. De acordo com a ISO 9727-3, a humidade (teor relativo em água na massa da rolha) deve ser 2-6% (m/m) [32].

Por último, na fase de produção, vem a etapa de revestimento, operação que consiste em aplicar à superfície da rolha um filme polimérico (tinta à base de água) [28], aplicando-se unicamente em rolhas lavadas. Tem como objetivo uniformizar a cor na superfície, assim como melhorar a vedação após o arrolhamento [25]. À etapa de revestimento seguem as etapas de escolha eletrónica e escolha manual. Na fase final nesta unidade as rolhas são embaladas em sacos e expedidas [29].

#### *2.2.1.3. Finalização das rolhas*

Nesta secção final do processo, as rolhas podem ser marcadas com os símbolos dos clientes a impressão com tinta de qualidade alimentar ou laser. As rolhas podem ser revestidas com produtos à base de parafina, o que aumenta a capacidade de vedação e impermeabilização das rolhas, e silicone, que facilita o processo de engarrafamento, pois permite uma lubrificação da superfície da rolha [9, 25, 28, 34].

Finalmente, as rolhas são contadas e embaladas em sacos de PVC ou polietileno selados com SO<sub>2</sub> no seu interior, de modo a evitar a contaminação por desenvolvimento microbiológico durante o transporte até ao cliente [9, 25, 28, 34].

### **2.3. Caraterização da Superfície das Rolhas**

Como foi mencionado anteriormente, as rolhas de cortiça passam por um processo de revestimento colorido e, mais tarde, submetem-se a um tratamento de superfície. Desta forma, existe uma necessidade de estudar as propriedades químicas e físico-químicas das rolhas de modo a verificar as suas características finais como vedante. Para isso, requer-se estudos com análises mecânicas e análises de molhabilidade para ambas as fases de revestimento. A descrição destes estudos é feita mais adiante.

Uma vez que este projeto incide no processo de revestimento colorido e no tratamento de superfície da rolha de cortiça natural, é importante ter presente alguns conceitos acerca destas duas etapas. Desta forma, serão apresentadas algumas noções relativas aos constituintes de cada revestimento assim como os métodos existentes para o estudo de propriedades.

### **2.3.1. Revestimento Colorido**

O processo de revestimento colorido é feito com recurso a tintas que, pela norma ISO 4618, se definem como “um produto de pintura pigmentado que, quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca que tem propriedades protetoras, decorativas ou técnicas específicas” [35]. Estas tintas contêm compostos certificados pela FDA (Food and Drug Administration), uma vez que vão estar em contacto direto com o vinho. Assim se garante não só a segurança para a saúde humana como a inocuidade do produto final [28, 32]. Estes compostos também deverão estar de acordo com as normas de segurança pessoal estabelecidas pela OSHA (Occupational Safety and Health Administration) [36]. Para impedir a migração de matéria corante para a bebida, o revestimento deve ser pouco permeável aos compostos polifenólicos. No entanto, este revestimento deverá ser transparente, flexível, acompanhar a elasticidade da rolha de cortiça, quimicamente estável e apresentar uma boa aderência à cortiça [37].

O objetivo da aplicação desta camada de tinta nas rolhas de cortiça natural prende-se com a qualidade visual da rolha, já que este revestimento vai homogeneizar a cor da superfície da rolha e do respetivo lote, melhorando a sua aparência e tornando-a mais atrativa a nível comercial [32]. Além disso serve como uma proteção à própria rolha [27].

Na CSP as tintas usadas para revestir as rolhas de cortiça natural são de base aquosa. Estas são compostas por uma grande variedade de compostos que podem ser divididos de acordo com as suas características funcionais na tinta. As tintas possuem duas fases principais: a fase contínua, responsável pela incorporação dos diferentes componentes da tinta, e a fase descontínua, a qual abrange os componentes que dão especificidade à tinta [25, 27, 28]. Na [Figura 2.4](#) são apresentados os principais componentes e as suas correspondentes funções.

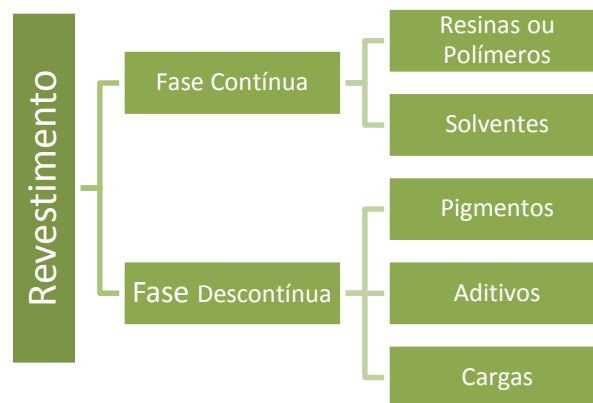


Figura 2.4 - Principais componentes das tintas.

#### *Fase contínua*

Um dos constituintes da fase contínua são as resinas, também chamadas ligantes, veículos ou polímeros, que formam a película de tinta [38]. A sua classificação é feita de acordo com o peso molecular – os componentes com um peso molecular baixo denominam-se resinas, enquanto os componentes com um peso molecular elevado denominam-se polímeros [28]. As resinas consistem em polímeros lineares com grupos funcionais hidroxilo (OH), carboxilo (COOH), grupos amina (NH) ou ligações duplas [25]. São responsáveis pela maioria das propriedades da película de tinta, pois determinam o brilho, a resistência química e física, a secagem e a aderência [25, 27, 38].

Os solventes podem ser orgânicos ou aquosos e têm como principal função a dissolução da resina, alterando a viscosidade do revestimento (torna-o menos viscoso) e permitindo a sua aplicação [25, 27]. Além de possibilitar a aplicação do revestimento, os solventes devem ter a capacidade de molhar e penetrar no substrato, levando os componentes sólidos (pigmentos e cargas) que, após evaporação do solvente, ajudam a cobrir quaisquer fissuras, espaços vazios ou irregularidades [38].

#### *Fase descontínua*

Os pigmentos, neste caso coloríferos, são substâncias sólidas, em geral muito finas e insolúveis no veículo, utilizadas para conferir cor e opacidade ao revestimento [25, 38]. A natureza e o teor do pigmento existente na tinta são de fundamental importância, por este ser o único constituinte que lhe confere opacidade. Esta aptidão está geralmente relacionada com o respetivo índice de refração (relação entre a

velocidade da luz num determinado meio e a luz no vácuo). A opacidade da tinta é tanto maior quanto maior for a diferença entre o índice de refração do pigmento e o do veículo [19].

Os aditivos são substâncias incorporadas em pequena quantidade com a finalidade de alterarem determinadas características do revestimento [19, 27, 38]. Estes componentes são utilizados para melhorar o espalhamento do produto na rolha, diminuindo a adesividade e o atrito provocado pelo aglutinante [25]. Os aditivos podem ser potenciadores anticorrosivos; antiespumantes; agentes anti sedimentação; molhantes e agentes de dispersão; biocidas; secadores; agentes tixotrópicos, entre outros [28].

As cargas são substâncias inorgânicas e inertes sob a forma de partículas mais ou menos finas com fraco poder de cobertura e insolúveis no veículo do revestimento, utilizando-se para adensar a tinta [19, 25, 27]. Têm também como função modificar a permeabilidade, dureza e resistência química da película, o brilho, a viscosidade e a resistência à abrasão [25]. As cargas são utilizadas por razões de ordem económica, reduzindo o custo final do produto, dado o seu baixo custo em relação ao pigmento [19, 38]. Algumas das cargas mais comuns na constituição deste tipo de produtos são o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) [25].

### **2.3.2. Tratamento de Superfície**

O coeficiente de atrito entre a rolha de cortiça e o vidro é bastante elevado (tendo em conta a força necessária para extrair a rolha da garrafa) situando-se, em média, nos 0.5 [21]. Desta forma, torna-se evidente a necessidade e a importância de tratar a superfície das rolhas, de maneira a diminuir este coeficiente de atrito e, assim, permitir a funcionalidade do produto [39].

O objetivo do tratamento de superfície é lubrificar a superfície da rolha, facilitar a sua introdução no gargalo da garrafa e a sua subsequente extração, e melhorar a vedação [40]. Existem diferentes produtos que se utilizam no tratamento de superfície, sendo os mais relevantes a parafina e o silicone. Os tratamentos com parafina têm como objetivo a impermeabilização, o que resulta numa melhor vedação, para além de proporcionarem

lubrificação. Os tratamentos à base de silicone visam a lubrificação da rolha, facilitando a sua utilização na altura do engarrafamento e na abertura da garrafa, isto é, auxiliando na inserção e reduzindo as forças de extração [41]. Estes produtos, de forma geral, vão reduzir a absorção de água, dado que são materiais hidrofóbicos, garantindo uma boa vedação ao líquido e a lubrificação da rolha para facilitar uma melhor extração ou inserção na garrafa [42].

O tipo de tratamento a aplicar e a sua dosagem dependem do tipo de vinho, do tipo de garrafa, do tempo de estágio e do tipo de máquina de engarrafamento [15]. O tratamento de superfície vai influenciar as propriedades de superfície da rolha, ou seja, o coeficiente de atrito, a absorção de líquidos e a molhabilidade [39, 42].

### *Parafina*

A parafina é um produto resultante da refinação do petróleo, sendo constituída por uma mistura de hidrocarbonetos de alto peso molecular, cuja fórmula geral é  $C_nH_{n+2}$ . Tem um ponto de ebulição entre 47-65 °C, por isso à temperatura ambiente encontra-se no estado sólido [43].

Hoje em dia, nos tratamentos de superfície, a parafina é aplicada sob a forma de emulsão aquosa fazendo com que esta permaneça na superfície das rolhas e se espalhe com a ajuda da rotação do tambor. Com este tipo de tratamento é possível controlar a quantidade de produto a adicionar, bem como assegurar uma distribuição mais homogénea da parafina na superfície das rolhas [39].

### *Silicone*

O silicone é um composto químico que pertence à família de polímeros sintéticos, de fórmula geral  $(R_2SiO)_n$ , também chamado polisiloxano [44].

Relativamente aos tratamentos de superfície nas rolhas, o silicone em forma de elastómero é muito estável termicamente, fornecendo uma boa lubrificação às rolhas de cortiça, não havendo o risco de migração de vinho para a rolha ao longo do tempo. Por outro lado, o óleo de silicone permite uma distribuição mais homogénea e regular na sua superfície [39].

A adição de silicone, assim como a parafina, é feita em tambores rotativos, onde os produtos são adicionados e colocados em contacto com as rolhas, durante determinado

período de tempo. A quantidade de produto adicionada depende da área superficial e do número de rolhas a tratar [39].

### **2.3.3. Determinação das Propriedades Mecânicas e de Vedação**

Para compreender como o revestimento e tratamento de superfície das rolhas de cortiça afetam o seu desempenho, é necessário efetuar estudos do comportamento de molhabilidade, que constitui um dos aspetos científicos mais importantes do processamento de materiais [45], como mecânicos. Nos subcapítulos seguintes, será apresentada uma breve caracterização das propriedades superficiais da rolha de cortiça e ainda uma descrição dos modelos matemáticos e métodos utilizados neste trabalho.

#### *2.3.3.1. Molhabilidade*

O termo molhabilidade refere-se à facilidade que um líquido tem em se espalhar sobre uma superfície sólida [47], resultante de interações intermoleculares quando os dois são colocados juntos. A molhabilidade desempenha um papel fundamental em muitos aspetos da engenharia e ciências, incluindo o desenvolvimento de revestimentos de materiais [46].

Dos principais fatores que influenciam a molhabilidade, destacam-se as propriedades e a microestrutura do sólido, a reatividade do líquido em relação à superfície do sólido e a atmosfera de reação [48].

Para uma melhor compreensão do fenómeno da molhabilidade, é necessário incidir sobre a natureza das forças intermoleculares e ainda os métodos para a sua determinação, ambos descritos mais abaixo.

#### *2.3.3.2. Tensão Superficial*

A tensão superficial, ou energia livre de superfície (o primeiro termo convencionado para líquidos e o segundo para sólidos [49]), é uma importante propriedade física e é responsável pelos fenómenos de molhabilidade [50]. Esta é definida como a energia associada às forças intermoleculares na interface entre dois meios [46]. Na [Figura 2.5](#) encontra-se uma representação ilustrativa das forças intermoleculares.



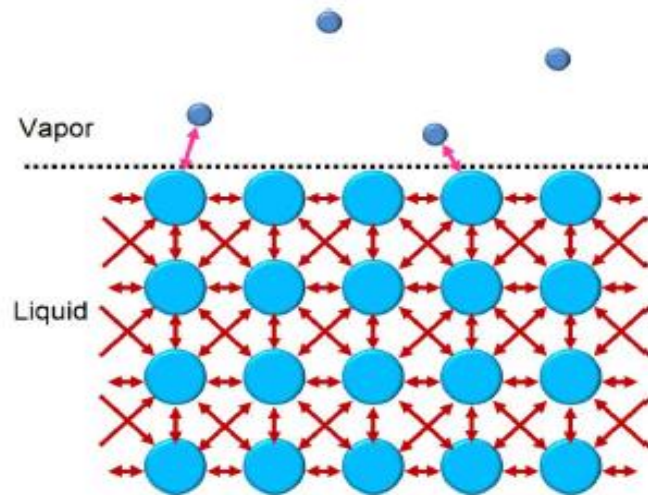


Figura 2.5 – Imagem da organização molecular na interface. As setas representam as interações moleculares [46].

Num líquido, a tensão superficial deve-se ao facto de as moléculas à superfície estarem em contacto com menos moléculas suas semelhantes relativamente às que estão presentes no meio do líquido [49]. Do ponto de vista energético, uma molécula em contacto com outras vizinhas está num menor estado de energia em relação à molécula em si. Moléculas no interior de uma gota, por exemplo, estão completamente rodeadas por outras semelhantes, o que apenas acontece parcialmente com as moléculas à superfície, tendo estas consequentemente uma maior energia. Para diminuir este nível energético, o líquido deve minimizar o número de moléculas à superfície. Por esta razão, os líquidos tendem a adotar formas que tornem mínima a sua área superficial [27, 46].

As unidades da tensão superficial ( $\gamma$ ) são força por unidade de comprimento (N/m) ou, de forma equivalente, energia por unidade de área ( $\text{J/m}^2$ ) [46].

#### 2.3.3.3. Ângulo de Contacto

O fenómeno da molhabilidade está relacionado com as manifestações macroscópicas de interações moleculares entre sólidos e líquidos em contacto. Estas manifestações implicam a formação de um ângulo de contacto na interface sólido/líquido/gás (Figura 2.6) [50, 51]. A molhabilidade pode ser caracterizada pela medição do ângulo de contacto entre a superfície do sólido e a gota de uma solução de referência [28, 52]. A determinação da tensão superficial de líquidos por medição de ângulos de contacto é

uma das abordagens mais utilizadas pela simplicidade e acessibilidade económica do procedimento [53].

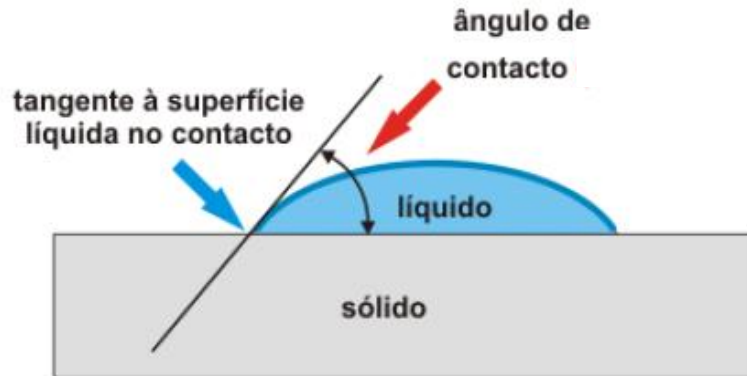


Figura 2.6 - Ângulo de contacto de uma gota de líquido quando depositada sobre uma superfície sólida [19].

Para determinar o valor do ângulo de contacto, uma gota de um líquido é depositada sobre a superfície de uma amostra horizontal, formando-se um ângulo na interação entre o líquido e o sólido. A interação entre ambos pode ser caracterizada pelo ângulo de contacto se a gota não penetrar no substrato, ou seja, se a superfície for homogénea. Este corresponde ao ângulo formado entre a linha de base e a linha tangente ao contorno da gota no ponto de ligação das três fases [54]. Um ângulo de contacto pequeno indica que o líquido molha efetivamente o polímero, enquanto grandes ângulos de contacto indicam que a molhabilidade é pobre [52].

Segundo Young, o ângulo de contacto de um líquido resulta de um equilíbrio de forças entre uma gota em repouso num sólido sob a ação de diferentes forças. Do equilíbrio dessas forças, surge a Equação 2.1.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $\gamma_S$  representa a energia livre da superfície do sólido,  $\gamma_{SL}$  a tensão superficial entre o sólido e o líquido,  $\gamma_{LG}$  a tensão superficial entre o líquido e o gás, e  $\theta$  o ângulo de contacto [55].

Com recurso a esta abordagem, pode deduzir-se a hidrofobicidade da superfície sólida, caso o líquido usado seja água [28] e, com recurso a diferentes líquidos de referência (com tensões superficiais conhecidas), é possível determinar as componentes polar e dispersiva da energia livre de superfície do sólido [28, 58]. Cada líquido adicional vai aumentar a exatidão da estimativa dos resultados [59].

#### *Método da Gota Pendente*

A molhabilidade pode ser determinada a partir de várias técnicas experimentais, sendo as mais conhecidas a elevação de um líquido num capilar e o espalhamento de uma gota líquida sobre uma superfície sólida [45]. Neste trabalho, o método utilizado para a determinação das tensões de superfície de líquidos foi o método da gota pendente.

Neste método, a tensão interfacial é obtida a partir da determinação do perfil de uma gota pendente em equilíbrio mecânico. Este equilíbrio é atingido quando as forças de interface igualam à força da gravidade, o que acontece no momento em que o perfil da gota é o mais alongado possível, ou seja, no momento imediatamente anterior a soltar-se do capilar [60].

Os métodos de análise do perfil da gota são baseados na solução da equação de Young-Laplace, que descreve a forma de bolhas e gotas simétricas. O perfil da gota é especificado num sistema de coordenadas X, Y e Z.

A partir da equação de Young-Laplace obtém-se a equação de tensão interfacial (Equação 2.2),

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g R^2}{\beta} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial,  $\Delta\rho$  a diferença de densidade entre os fluidos na interface,  $g$  a aceleração gravítica,  $R$  o raio da curvatura da gota no ápice, e  $\beta$  o fator de forma [4].

Atualmente, graças aos progressos na aquisição de dados e análise de perfil da gota, é possível acoplar o método de gota pendente a um sistema de aquisição de dados e inferir a tensão interfacial a partir da análise da imagem da gota [61].

### *Método da Gota Sessão*

Medições do ângulo de contacto com o método da gota sessão representam um método direto para avaliação do processo de molhabilidade, sendo este um método simples e o mais utilizado para o efeito [42, 45, 47].

Nesta técnica, uma seringa com a agulha colocada verticalmente para baixo deposita uma gota de líquido na superfície do sólido, sendo este procedimento capturado por uma câmara de alta resolução [59]. O ângulo de contacto pode ser determinado diretamente medindo o ângulo entre a tangente à superfície da gota no ponto de contacto com o sólido e a superfície horizontal do sólido [56]. Na [Figura 2.7](#) encontram-se lado a lado os métodos da gota pendente e da gota sessão, para comparação.

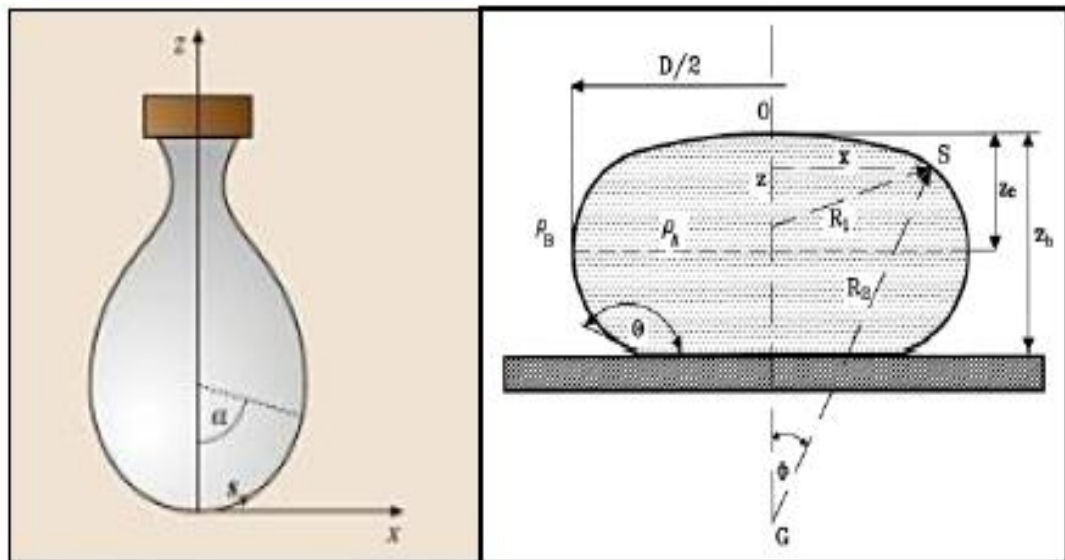


Figura 2.7 - Método da gota pendente (à esquerda); Método da gota sessão (à direita) [59].

Uma vantagem do método de gota sessão é que, tendo uma grande superfície sólida, este permite avaliar múltiplas gotas. A reprodutibilidade dos valores de ângulo de contato medidos vai refletir a heterogeneidade das propriedades de energia de superfície [64].

### *Método de OWRK*

Para a determinação da energia livre de superfície de sólidos é frequente o recurso ao método OWRK que se trata de uma abordagem média geométrica e assim conhecido

devido aos seus autores: Owens, Wendt, Rabel e Kaelble [47]. De um ponto de vista teórico, a média geométrica é mais precisa do que a harmónica. Este método requer o uso de pelo menos dois líquidos, um principalmente polar e outro dispersivo, sendo água e diiodometano frequentemente utilizados [62].

Nesta abordagem, a energia livre de superfície é dividida em componentes dispersivas e polares. A componente polar engloba interações de Coulomb entre dipolos permanentes e entre dipolos permanentes e induzidos [54]. A energia de superfície ( $\gamma$ ) é estabelecida pela soma das contribuições de ambos os componentes, representadas nas Equações 2.3 e 2.4.

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \text{Equação 2.3}$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde  $\gamma_S$  é a energia livre de superfície do sólido e  $\gamma_L$  é a tensão superficial do líquido,  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_L^d$  representam as componentes dispersivas do sólido e do líquido, respetivamente, e  $\gamma_S^p$  e  $\gamma_L^p$  representam as componentes polares do sólido e do líquido, respetivamente [27, 54].

A média geométrica que combina as componentes polares e dispersivas está representada na Equação 2.5.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad \text{Equação 2.5}$$

A combinação da Equação 2.5 com a equação de Young, dá origem ao método de OWRK, descrito pela Equação 2.6 [27, 53, 54].

$$\frac{(1 + \cos \theta)\gamma_L}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad \text{Equação 2.6}$$

A relação linear anterior escrita em termos da variável independente,  $(\gamma_L^p/\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}$ , e variável dependente,  $\gamma_L(1 + \cos \theta)/2\sqrt{\gamma_L^d}$ , permite determinar a raiz quadrada das frações polares e dispersivas da energia livre de superfície do sólido [27, 54, 56, 63].

Para o cálculo da energia livre de superfície do sólido, o procedimento experimental é análogo à determinação da tensão superficial do líquido [27]. Para obter estes resultados, têm que ser determinados os ângulos de contacto, com pelo menos dois líquidos distintos (polares e dispersivos) [54].

#### *Wetting Envelope*

Para determinar a molhabilidade de um sólido por um líquido, é comparada a energia interfacial ar-líquido (tensão superficial) com a energia superficial do sólido usando um modelo contendo duas contribuições energéticas, isto é, contribuições polares e dispersivas da energia total. Este método requer um gráfico bidimensional denominado *wetting envelope* [65].

Para se obter os parâmetros  $\gamma_L^d$  e  $\gamma_L^p$ , necessários à construção do *wetting envelope*, é necessário um conjunto de equações, sendo a contribuição mais importante proveniente de Dupré, cuja equação relaciona o trabalho de adesão,  $W_A$ , à energia livre de superfície do sólido, assim como à tensão superficial do líquido e a tensão superficial entre o sólido e o líquido (Equação 2.7) [28]. O trabalho de adesão é uma medida da força do contacto entre duas fases [27].

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 2.7}$$

A combinação da equação de Dupré (Equação 2.7) com a equação de Young (Equação 2.2) dá origem a equação de Young-Dupré (Equação 2.8) [27].

$$W_A = \gamma_L(\cos \theta + 1) \quad \text{Equação 2.8}$$

As componentes polares e dispersivas do líquido são calculadas através das mesmas equações utilizadas pelo método de OWRK [66]. Através deste método, o trabalho de

adesão é expresso em termos de componentes polares e dispersivos da energia superficial do sólido e tensão superficial do líquido (Equação 2.9) [27].

$$W_A = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \right) \quad \text{Equação 2.9}$$

Combinando as Equações 2.8 e 2.9, obtém-se a Equação 2.10:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} = \frac{\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}}{\gamma_L^p + \gamma_L^d} \quad \text{Equação 2.10}$$

O cálculo da função do *wetting envelope* requer resolução numérica da Equação 2.10, substituindo os valores dos componentes da energia livre de superfície e completando a condição de molhabilidade ( $\theta = 0$ ). Neste caso, um contorno fechado com uma forma quadrática é obtido em termos dos componentes polares e dispersivos do líquido [63].

Uma previsão da molhabilidade por um líquido pode ser obtida comparando a tensão superficial do mesmo com o *wetting envelope* da superfície do sólido. Existe uma molhabilidade completa quando as componentes polares e dispersivas do líquido encontram-se confinadas pelos eixos dos xx e yy e pela curva para  $\theta = 0^\circ$ , a molhabilidade é parcial quando líquidos com coordenadas polares e dispersivas se encontram fora do *envelope* [65].

Conhecendo o *wetting envelope* para determinada superfície, este permite uma previsão da molhabilidade para diferentes solventes uma vez que a fração polar e dispersiva de qualquer líquido encontra-se dentro do contorno para um certo ângulo, molhando o correspondente sólido para o ângulo de contacto correspondente a esse contorno [66, 67].

#### 2.3.3.4. Propriedades Mecânicas

Os tratamentos de superfície aplicados às rolhas de cortiça natural vão alterar as propriedades mecânicas das mesmas, sendo este um dos objetivos da sua aplicação. Uma destas propriedades trata-se da capilaridade, na qual o tratamento funciona como uma

barreira impedindo a migração de vinho para a rolha [39]. Para avaliar a performance mecânica das rolhas nas garrafas de vinho, é necessário proceder a alguns testes mecânicos de forma a prever o comportamento das mesmas.

Hoje em dia, os testes mais utilizados para controlar a eficiência do tratamento de superfície são a capilaridade e as forças de extração, procedimentos descritos nas secções mais abaixo. No entanto, apesar destes proporcionarem uma forma indireta de determinar a qualidade do revestimento da superfície, não fazem distinção relativamente às quantidades de silicone e parafina presentes no filme [27]. Para isso será necessário efetuar estudos de superfície recorrendo a técnicas de FTIR-ATR.

#### Capilaridade

A capilaridade, ou absorção capilar, trata-se da penetração de um fluido através da diferença de pressões ocasionada quando o líquido entra em contacto com os poros, sendo provocadas pelas forças capilares, inversamente proporcionais às secções dos poros [22, 68]. Assim, a eficiência do tratamento de superfície pode ser determinada através de testes de capilaridade [69].

Os mais importantes canais presentes nas rolhas de cortiça natural são os poros, cuja orientação não é uniforme. Estes possuem uma dimensão superior à requerida para a presença de fenómenos de capilaridade. Além destes canais, deve ser tida em conta a presença de pequenos canais intracelulares, nos quais pode ocorrer capilaridade. Também a densidade e a pressão vão influenciar este fenómeno. Os tratamentos de superfície têm um papel fundamental ao não permitir o avanço da capilaridade [68].

Deve ser tido em conta que a análise de capilaridade, em laboratório, não reproduz as condições reais da rolha na garrafa e, por isso mesmo, pode falhar a previsão do seu comportamento [27]. O método usado para determinar a capilaridade em laboratório, consiste em colocar a rolha verticalmente sobre uma superfície para que a face inferior da rolha esteja em contacto com um líquido (neste caso vinho) e mantido em contacto com o líquido durante 24 horas a  $20 \pm 2$  °C. Não deverá haver migração de vinho pela superfície da rolha, caso contrário, existe capilaridade [69].



### Humidade

O teor de humidade é um fator muito importante na qualidade das rolhas. Com valores de humidade baixos a rolha perde propriedades mecânicas, por outro lado valores de humidade elevados podem promover o crescimento microbiológico [70].

Quando a humidade das rolhas é muito baixa (aproximadamente 4-5%), a sua superfície tem uma capacidade de absorção elevada, consequentemente, a zona que contacta primeiro com o produto absorve-o instantaneamente, não permitindo que este flua até aos poros [32]. Assim, a humidade nas rolhas de cortiça deverá estar situada entre os 5% e os 9% [41].

### Inserções e Extrações

As inserções e as extrações pretendem reproduzir o processo de engarrafamento das empresas de vinhos e o desengarrafamento dos seus clientes. O objetivo destes testes é verificar a uniformidade das inserções das rolhas nos gargalos das garrafas e determinar a força de extração, garantindo que é aplicada a força necessária de forma que a rolha seja facilmente removida [25, 69].

Rolhas secas ou muito frias tornam-se mais duras e resultam em inserções mais irregulares [71]. Relativamente à força de extração, esta tende a diminuir com o tempo em que a rolha passa na garrafa, pelo que estes testes devem ser administrados 24 h após o engarrafamento [68, 72]. A quantidade de força requerida para remover uma rolha de dimensões 45 x 24 mm deverá encontrar-se entre 14-45 daN [69].

#### **2.3.4. Caraterização de Composição Química**

Outro dos objetivos deste trabalho prende-se com a aplicação das técnicas de FTIR-ATR que permitem caraterizar as rolhas com diferentes tipos de tratamento de superfície, ou seja, detetar a presença e o tipo de tratamento aplicado (parafina ou silicone), assim como avaliar a homogeneidade do tratamento ao comparar a intensidade do espectro em diferentes pontos da rolha de cortiça [39, 73].

### Espectroscopia FTIR-ATR

A espectroscopia FTIR-ATR consiste numa técnica de análise química de superfície sensível que permite a determinação de grupos funcionais numa amostra específica. O

FTIR-ATR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Acentuada) é um tipo de espectroscopia que utiliza o fenômeno de reflexão interna total, permitindo a análise de amostras mais densas e espessas sem necessidade de tratamento prévio [28].

A espectroscopia de infravermelho (IV) permite identificar a estrutura dos polímeros, neste caso, do filme depositado sobre a superfície da rolha. Os grupos funcionais apresentam frequências de vibração específicas, revelando espectros característicos, o que permite caracterizar moléculas a partir desta técnica. As moléculas expostas à radiação IV apenas absorvem a energia nas suas frequências características [54].

O espectro de infravermelho (interferograma) é obtido depois de um feixe passar num interferómetro (fonte de radiação) incorporado e, seguidamente, pela amostra até chegar ao detetor (Figura 2.8). O sinal obtido (no domínio do tempo) é posteriormente tratado pela Transformada de Fourier, uma operação matemática, de forma a obter um espectro no domínio da frequência. Este espectro é uma representação da intensidade em função do comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) [54].

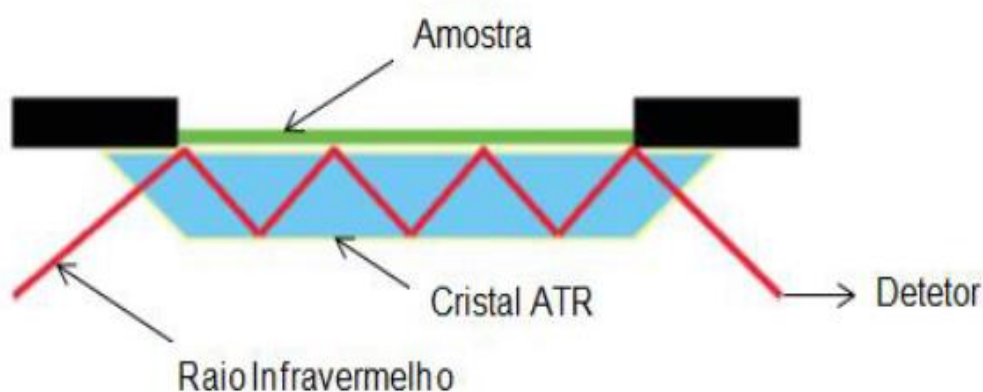


Figura 2.8 – Funcionamento do ATR [4].

Esta é uma técnica não destrutiva, tratando-se de uma ferramenta essencial para melhorar o controlo de qualidade das rolhas, uma vez que as técnicas baseadas na extração com solventes (DCM) não são úteis para este propósito. Devido à variabilidade na distribuição do tratamento de superfície, é necessário efetuar várias medições para determinar corretamente a dose aplicada [72].

### 3. Metodologia Experimental

Neste capítulo, é feita uma descrição detalhada de todo o processo de análise desenvolvido ao longo deste estudo.

Todo o procedimento experimental está dividido em duas partes: numa primeira parte, realizaram-se testes de capilaridade, inserções e extrações, tendo sido esta parte realizada nas instalações da CSP2. Numa segunda parte, foram realizados testes de molhabilidade e caracterização química, ou seja, medição de ângulos de contacto e testes de espectroscopia FTIR-ATR, sendo todos estes testes efetuados nas instalações da Universidade de Aveiro.

#### 3.1. Amostras em Estudo

As amostras utilizadas neste trabalho foram cedidas pela Cork Supply Portugal. Existem quatro lavações diferentes, LVL, CSP, CPI e SIL, onde apenas uma, a segunda, é proveniente da Cork Supply Portugal e as restantes de fornecedores externos.

Existem diferentes tipos de revestimentos coloridos usados pela CSP, no entanto, neste trabalho apenas foi estudado um, com o código 205. Os tratamentos de superfície estudados foram quatro TS1, TS2, TS3 e TS4, sendo estes aplicados a todas as rolhas, quer apenas lavadas ou lavadas e revestidas, provenientes dos 4 fornecedores.

Uma descrição dos quatro tratamentos de superfície em relação às quantidades de produto (parafina e silicone) e tempo de tratamento no tambor rotativo está na [Tabela 3.1](#).

Tabela 3.1 – Tipos de tratamento superficial administrados nas rolhas.

Código	Tratamento	Quantidade (g)	t <sub>tratamento</sub> (s)
TS1	PE + SWAM (L0x)	17 g Parafina + 23 g SWAM	360 s para cada produto
TS2	PE + SWAM (205)	14 g Parafina + 17 g SWAM	360 s para cada produto
TS3	PE + SWAM + Stevapaste	32 g Parafina + 10 g SWAM + 8 g Stevapaste	360 s para cada produto
TS4	PE + PROSIL	30 g Parafina + 10 g PROSIL	360 s para cada produto

Somente nos ensaios de ângulos de contacto as rolhas usadas foram previamente cortadas nos topos, formando discos com espessura de  $5\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ .

## 3.2. Materiais e Métodos

### 3.2.1. Capilaridade

Nesta primeira parte experimental foi determinada a capilaridade das rolhas de cortiça, para a qual foram usadas cinco rolhas referentes a cada amostra. Para tal, as rolhas foram colocadas verticalmente numa Placa de Petri com o fundo coberto de vinho, como pode ser observado pela [Figura 3.1](#). Esta é uma análise qualitativa, sendo unicamente observada a existência, ou não, de progressão capilar.

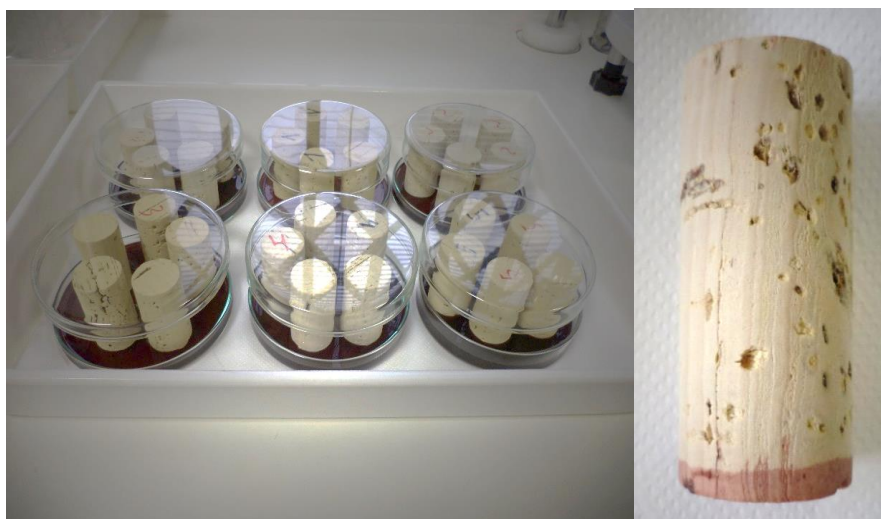


Figura 3.1 – Lado esquerdo: amostras em período de repouso. Lado direito: exemplo de capilaridade numa rolha de cortiça.

As amostras foram deixadas em repouso por um período de 24 horas, no fim do qual seria possível determinar a existência de capilaridade. Um exemplo de capilaridade numa rolha de cortiça está representado na [Figura 3.1](#), na imagem à direita, sendo possível observar a migração do vinho pela superfície. A presença de capilaridade numa ou mais rolhas de uma amostra tem como consequência a rejeição de todo o lote.

### 3.2.2. Inserções

Para a parte laboratorial dedicada às Inserções/Forças de Extração, foram utilizadas dez rolhas por cada amostra. Antes da inserção das amostras nas garrafas de vidro, foi

obtido o teor de humidade de cada rolha de cortiça, com recurso a um medidor digital de modelo DC-2011, determinado por meio de um circuito de resistência estática que mede a corrente total que a humidade causa no fluxo entre os elétrodos da agulha. As inserções foram efetuadas numa máquina rolhadora Clifom sob vácuo.

Após a capsulação, procede-se à medição da inserção das rolhas no gargalo. Esta medição é efetuada com recurso a um paquímetro digital. A medição é feita tendo como ponto de referência a superfície do gargalo. Uma inserção abaixo deste ponto tem valor negativo (em relação à referência) e é desejada, mas não em demasia. Já uma inserção acima deste ponto tem valor positivo e é considerada uma inserção defeituosa ([Figura 3.3](#)).



Figura 3.2 – Lado esquerdo: conjunto de garrafas em período de repouso após inserção das rolhas de cortiça. Lado direito: inserção irregular.

### 3.2.3. Forças de Extração

A extração de rolhas de cortiça do gargalo das garrafas consiste num procedimento mecanizado, no entanto, é necessária a utilização de um saca-rolhas que deverá ser introduzido manualmente na rolha. Com recurso ao sistema de medição de forças de extração, modelo ExtraLab da Egitron, dá-se a extração do saca-rolhas, sendo registada a força máxima usada durante o procedimento. As extrações das rolhas foram efetuadas após um período de repouso de 1 hora relativamente à inserção.

Segundo a especificação aplicada pela CSP, os valores unitários obtidos de forças de extração deverão estar compreendidos entre 18-40 daN. Qualquer valor que caia fora deste intervalo não é aceite. A média de valores deverá ser inferior ou igual a 33 daN.

O tratamento dos dados recolhidos para as humidades, inserções e forças de extração foi efetuado através do *software* SPSS Statistics 17.0.

#### 3.2.4. *Ângulos de Contacto e Wetting Envelope*

Para a medição de ângulos de contacto foi utilizado o equipamento DataPhysics Instruments OCA20, recorrendo ao método da gota séssil. Este equipamento possui uma câmara que regista o momento em que é depositada uma gota de um solvente através de uma seringa (Hamilton, modelo DS500/GT, capacidade 500  $\mu$ m, agulha com 0,52 mm de diâmetro) sobre a superfície da amostra a analisar. Cada amostra contém 8 discos (4 rolhas) sendo depositadas, para cada conjunto de amostras, no mínimo, 10 gotas.

Com recurso ao *software* SCA20 v2.3.9, e com as imagens captadas, é possível observar o perfil da gota e determinar o ângulo de contacto, calculado pelos dois pontos de contacto entre as tangentes ao ajuste de Young-Laplace das gotas e da superfície sólida, em elipse. O ângulo apenas deve ser medido quando a gota estiver estável e entre os dois ângulos da gota deve haver uma diferença máxima de 5 graus, assim quanto maior a simetria, melhor.

Nestes testes laboratoriais, foram utilizados três solventes: água pura (destilada), formamida e diiodometano, cada amostra foi, no entanto, estudada com três diferentes líquidos. Para cada ensaio foi depositada uma gota de 1,5  $\mu$ L a uma velocidade de dosagem de 1  $\mu$ L/s. Os ensaios realizaram-se à temperatura ambiente, sendo o valor registado pelo sensor em cada ensaio. Cada ensaio foi efetuado tendo como principal preocupação a superfície da rolha, procurando ser o mais homogénea possível, e o maior cuidado no manuseamento durante a captação de imagens para que a deposição da gota fosse o mais estável possível.

Todo o processo para obtenção do *Wetting Envelope* passa por alguns passos essenciais como a determinação da tensão superficial da rolha, determinação da componente polar e dispersiva da tensão superficial da rolha e obtenção da tensão superficial de soluções alcoólicas. A energia de superfície das amostras é determinada

através do Método OWRK, usando os valores dos ângulos de contacto obtidos com os três solventes (água, formamida e diiodometano).

Para o cálculo da componente polar e dispersiva das amostras recorreu-se ao programa *Excel* do *software* Microsoft Office Professional Plus 2013, onde a base matemática usada nos cálculos se encontra descrita no Capítulo 2.3.3. Os valores das componentes polar e dispersiva da tensão superficial dos solventes, necessários ao cálculo, foram retirados da literatura e encontram-se na [Tabela 3.2](#).

Tabela 3.2 – Valores das componentes polares, dispersivas e totais nos solventes utilizados [27].

Solvente	$\gamma_L$ (mN/m)	$\gamma_L^d$ (mN/m)	$\gamma_L^p$ (mN/m)
Água	72,8	21,8	51,0
Formamida	58,0	37,6	20,4
Diiodometano	50,8	48,5	2,3

Obtidos os componentes polares e dispersivos de cada amostra, procede-se à construção do *Wetting Envelope*, através do mesmo programa. Aplicando uma regressão não-linear da [Equação 2.10](#), obtém-se as [Equações 3.1](#) e [3.2](#).

$$x = \gamma_L^d = \frac{4}{(1+\cos\theta)^2} \left( \sqrt{\gamma_S^d} \cos\varphi + \sqrt{\gamma_S^p} \sin\varphi \right)^2 (\cos\varphi)^2 \quad \text{Equação 3.1}$$

$$y = \gamma_L^p = \frac{4}{(1+\cos\theta)^2} \left( \sqrt{\gamma_S^d} \cos\varphi + \sqrt{\gamma_S^p} \sin\varphi \right)^2 (\sin\varphi)^2 \quad \text{Equação 3.2}$$

Os cálculos foram, então, efetuados para quatro diferentes ângulos de contacto: 0°, 45°, 90° e 120°, de forma a facilitar a compreensão das características de molhabilidade das amostras.

O *Wetting Envelope* é uma ferramenta particularmente útil, visto permitir relacionar as curvas de molhabilidade da superfície, com as componentes polar e dispersiva de um líquido específico. Uma vez que um dos objetivos do estudo foca-se na otimização das

características de rolhas de cortiça para engarrafamento de vinhos, foram selecionadas três soluções alcoólicas de etanol (10, 12 e 14%) para situar no *Wetting Envelope*, de forma a ser feita uma aproximação aos diferentes vinhos que são engarrafados. Todos estes valores encontram-se na [Tabela 3.3](#).

Tabela 3.3 – Valores para as componentes polares, dispersivas e totais das várias soluções de etanol utilizadas [27].

Solução	$\gamma_L$ (mN/m)	$\gamma_L^d$ (mN/m)	$\gamma_L^p$ (mN/m)
<b>Etanol 10%</b>	51,2 ± 0,2	40,70 ± 0,04	10,5 ± 0,1
<b>Etanol 12%</b>	49,9 ± 0,5	38,4 ± 0,1	11,5 ± 0,4
<b>Etanol 14%</b>	47,2 ± 0,1	39,20 ± 0,04	8,0 ± 0,1

### 3.2.5. FTIR-ATR

O espectrofotómetro utilizado para obtenção dos espectros de absorção é o modelo MB3000 da Asea Brown Boveri (ABB), equipado com um kit horizontal ATR e com prato de cristal de diamante/ZnSe ([Figura 3.6](#)). A sua utilização é simples consistindo apenas na colocação da amostra sobre o cristal e regulando o parafuso de forma que a amostra esteja pressionada sobre a base, sendo as rolhas posicionadas verticalmente.

Para o processamento e análise das amostras recorreu-se ao software *Horizon MB™ FTIR*, usando uma resolução de 16 cm<sup>-1</sup>, 136 varrimentos por minuto e faixa espectral de 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Obteve-se um total de 5 espectros de transmitância por amostra contendo 5 rolhas (1 espectro por rolha) para um total de 33 amostras.

Já que a superfície das rolhas não é homogénea, houve o cuidado de selecionar apenas zonas em que não houvesse rugosidades e/ou porosidades. De 8 em 8 amostras, foi efetuada uma nova calibração do equipamento e a limpeza do cristal com etanol para evitar acumulação de resíduos.



## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1. Determinação de Capilaridade**

Analizou-se a progressão capilar de todas as 32 amostras referentes às diferentes lavagens, com e sem revestimento, com os tratamentos de superfície. Apresentando sinais, tem-se a lavagem SIL, sem revestimento colorido, para os tratamentos TS1, TS2 e TS3. Estes resultados levam a crer que as rolhas lavadas por este fornecedor não são tão recetivas à aplicação dos agentes vedantes do tratamento de superfície, nomeadamente, a parafina.

Uma vez que as amostras da mesma lavagem, mas com revestimento colorido, não apresentam sinais de capilaridade, o revestimento de código 205 parece beneficiar a aplicação do tratamento superficial, particularmente a parafina, que terá uma influência positiva na vedação do vinho. Todos os tratamentos de superfície mostraram-se eficazes na prevenção de capilaridade, exceto no caso das amostras sem revestimento, revelando-se TS4 o tratamento mais eficiente. Este resultado leva a crer que as amostras de lavagem SIL possuem maior afinidade ao tratamento TS4.

### **4.2. Teor de Humidade**

Antes de se iniciarem as inserções das amostras nas garrafas, foram feitas medições de teor de humidade para cada rolha das várias amostras. Cada uma das 32 amostras usadas continha 10 rolhas de cortiça. Na [Figura 4.1](#), apresentam-se os gráficos dos valores médios de humidade para rolhas com tratamento de superfície, com e sem revestimento colorido, com lavagens LVL, CSP, CPI e LVL, respetivamente.

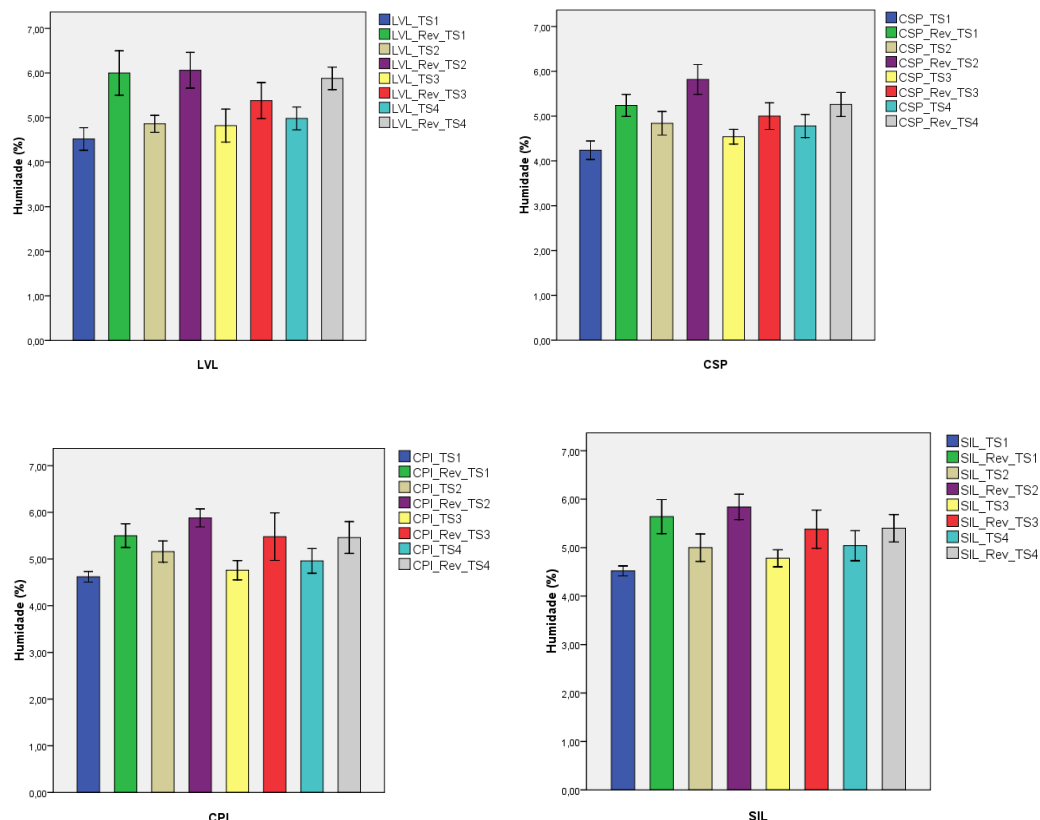


Figura 4.1 – Valores médios de humidade para diferentes tratamentos de superfície. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: LVL, CSP, CPI e SIL.

Relativamente à [Figura 4.1](#), é possível constatar que nem todos os valores médios de humidade se situam dentro dos valores aconselhados (entre 5-9%) principalmente nas amostras sem o revestimento colorido, o que poderá ser problemático pois valores de humidade inferiores aos recomendados levam a perda de propriedades mecânicas nas rolhas. Verifica-se, em todos os gráficos, que as amostras revestidas e tratadas possuem, em média, um teor de humidade superior em relação às rolhas de cortiça sem revestimento colorido. Assim, conclui-se que a aplicação de revestimento colorido nas rolhas de cortiça vai provocar uma menor diminuição do teor de humidade, possivelmente devido à sua base aquosa, que não será devidamente evaporada.

#### 4.3. Análise das Inserções

As inserções de rolhas nas instalações da CSP pretendem reproduzir o processo de engarrafamento efetuado pelo cliente e permite determinar a conformidade dos valores. Os valores devem ser preferencialmente negativos para que a rolha não esteja acima do

gargalo mas por outro lado valores demasiado negativos são sinais de inserções defeituosas e podem indicar um revestimento inadequado na superfície da rolha. Na [Figura 4.2](#) encontra-se uma representação gráfica dos valores de inserção observados. Os pontos, nos gráficos, representam *outliers*, ou seja, por análise estatística são resultados que apresentam um grande afastamento da série, os asteriscos são os extremos.

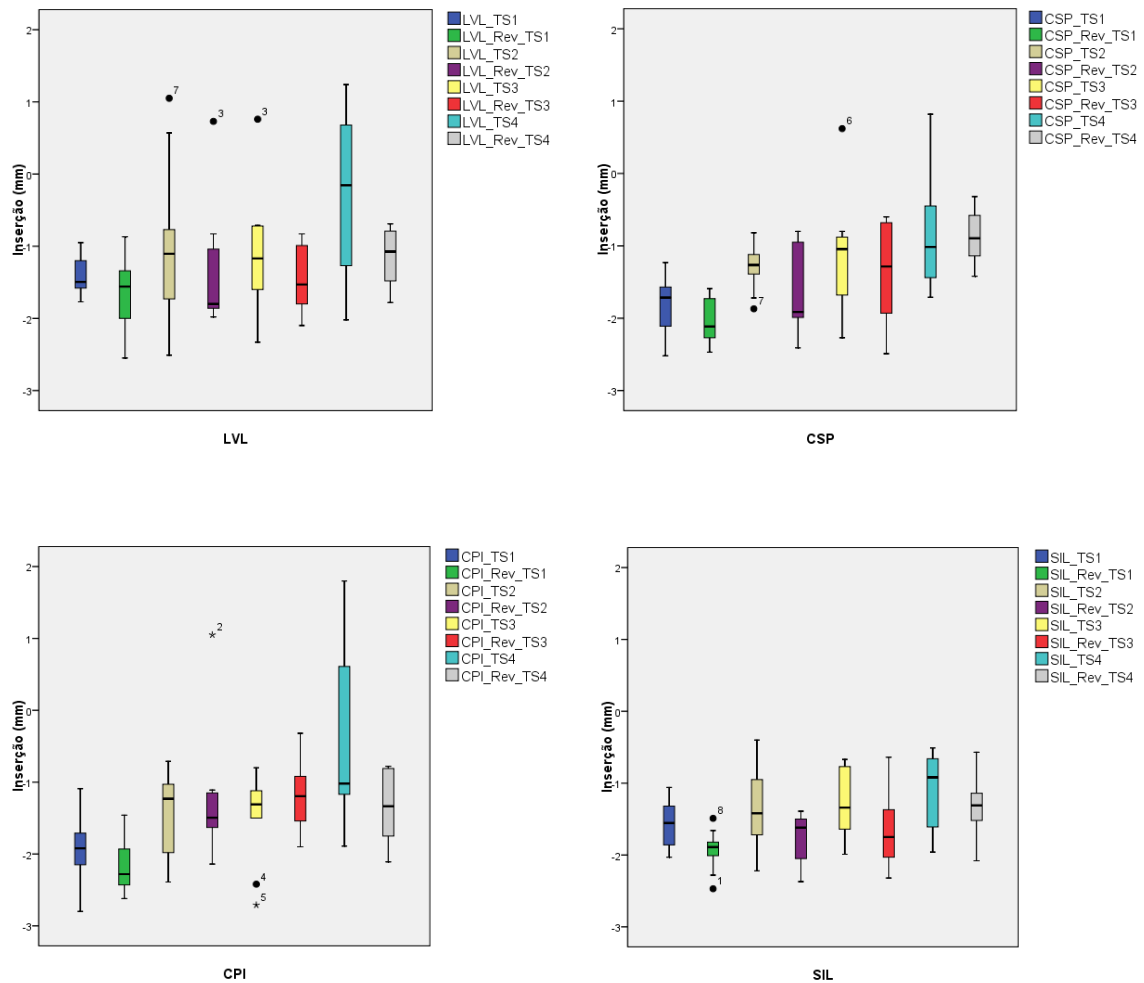


Figura 4.2 – Gráfico ‘boxplot’ dos valores de inserção para cada fornecedor. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: LVL, CSP, CPI e SIL.

Pela observação da [Figura 4.2](#), verifica-se que o único fornecedor/lavação com inserções abaixo do gargalo (menores que zero) é o SIL, sendo as suas amostras aquelas onde existe uma maior consistência de resultados, ou seja, uma menor dispersão. Este resultado revela que a aplicação do tratamento de superfície para esta lavação se dá de uma forma mais homogênea, havendo uma boa receção aos agentes lubrificantes do

tratamento de superfície, nomeadamente, ao silicone. Ao SIL, seguem-se as amostras da CSP. O TS4 apresenta piores resultados, sendo este o tratamento cuja quantidade de silicone é menor, comparativamente aos restantes tratamentos, pelo que este resultado não surpreende, uma vez que o silicone contribui para a lubrificação da rolha.

Fazendo uma análise relativamente às amostras com revestimento colorido 205 versus amostras sem esse revestimento, a sua aplicação leva a uma maior uniformidade de resultados e contribui para que as inserções sejam regulares, isto é, para que os valores de inserção não sejam positivos. Isto leva a crer que a aplicação do revestimento 205 torna a aplicação do tratamento de superfície mais uniforme, cujo objetivo é baixar o coeficiente de atrito entre a rolha e o gargalo, facilitando a sua inserção e posterior extração. Por outro lado, os valores médios das inserções das amostras revestidas diminuem, sendo necessário ter atenção, pois uma inserção muito negativa é, também, defeituosa. O revestimento vai, assim, auxiliar positivamente a inserção de rolhas em garrafa, contribuindo para uma uniformidade de resultados, no entanto, poderá ser necessário efetuar otimizações relativamente à quantidade de silicone administrada no tratamento de superfície, de forma a evitar inserções demasiado negativas.

#### **4.4. Análise das Forças de Extração**

Após um período de repouso das rolhas nos gargalos das garrafas, determinou-se experimentalmente as forças máximas para cada extração. Este teste tem como objetivo recriar o momento em que o cliente efetua a extração da rolha com o saca-rolhas e permite determinar a conformidade de valores, pois é esperado que os valores sejam relativamente constantes na mesma amostra. Estes dependem diretamente do tipo tratamento de superfície da rolha que, por sua vez, depende do revestimento aplicado. Na Figuras 4.3, encontra-se uma representação gráfica dos valores de forças de extração observados.

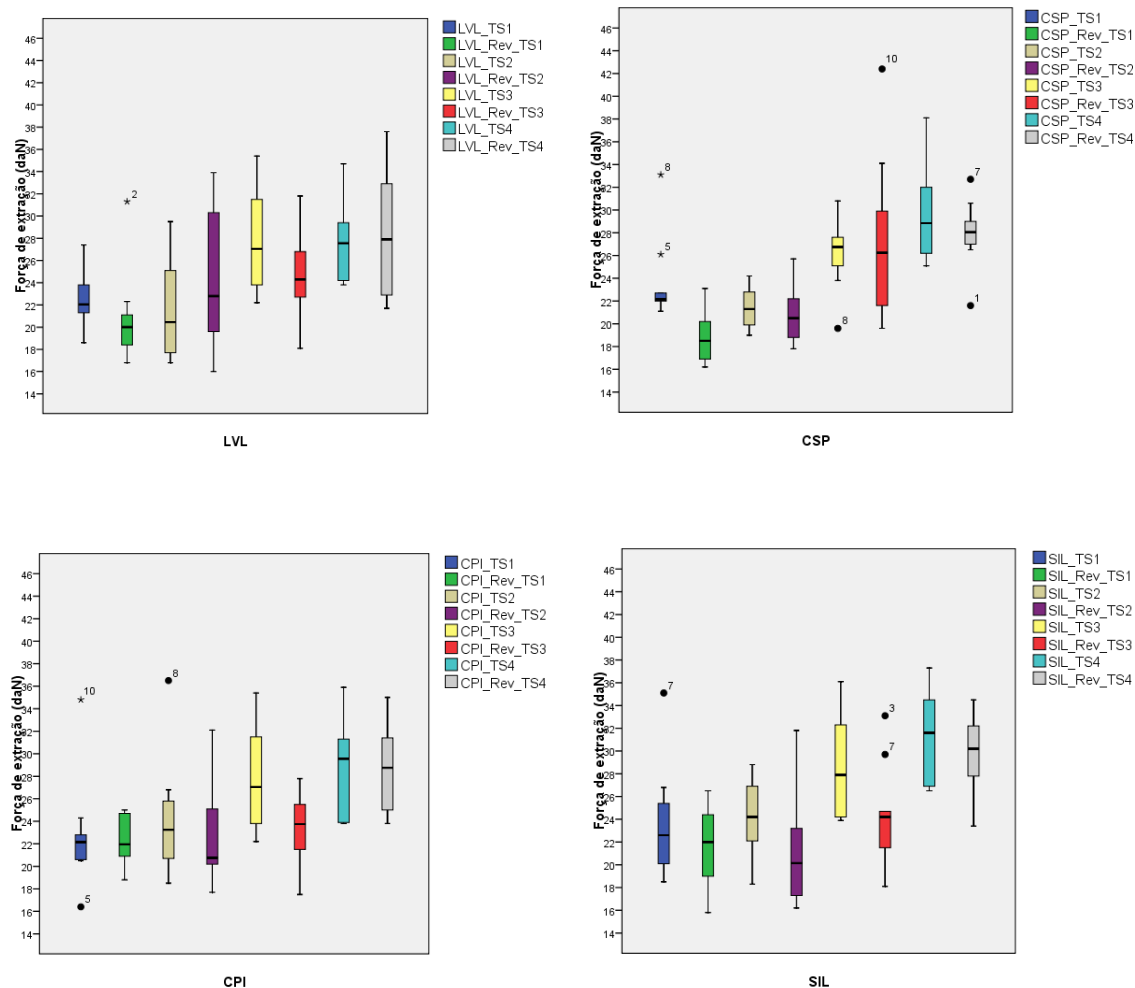


Figura 4.3 – Gráfico ‘boxplot’ dos valores de força de extração para cada fornecedor. Da esquerda para a direita e de cima para baixo: LVL, CSP, CPI e SIL.

Numa primeira análise aos gráficos da Figura 4.3, constata-se que não existem valores de forças de extração acima de 40 daN, valor máximo permitido. No entanto, o mínimo permitido, 18 daN, é ultrapassado em algumas amostras. As amostras onde esta situação foi mais recorrente são, maioritariamente, aquelas com revestimento 205 e tratamentos de superfície TS1 e TS2. Este resultado indica que o revestimento poderá ter um efeito favorecedor na recetibilidade do silicone, já que há maior probabilidade de as rolhas ‘escorregarem’ no gargalo. A sua presença diminui, também, a dispersividade de resultados. Por outro lado, as quantidades de silicone dos tratamentos de superfície TS1 e TS2 deverão ser ajustados, diminuindo a sua proporção, de forma a aumentar a força média de extração. A existência de forças abaixo do valor mínimo vem como

consequência da quantidade de silicone utilizada em ambos os tratamentos de superfície, que são superiores às quantidades usadas no TS3 e TS4, resultando numa lubrificação superior e, consequentemente, maior facilidade de extração de rolhas. As amostras com o tratamento de superfície TS4 são as que apresentam valores médios de forças de extração superiores relativamente aos restantes tratamentos, não ultrapassando os valores mínimos ou máximos, revelando que a quantidade de silicone adicionado neste tratamento se encontra num ponto ótimo.

Comparando os vários tratamentos de superfície em relação às lavações/fornecedores, pode verificar-se que a dispersão de resultados na maioria das amostras é menor no caso do fornecedor CSP (segundo melhor nas inserções), o que significa uma maior uniformidade nos valores das forças e um melhor do comportamento da rolha em garrafa. Este resultado leva a crer que a aplicação do tratamento de superfície para esta lavagem se dá de uma forma mais homogênea, o que significa que esta lavagem proporciona uma boa receção aos agentes lubrificantes do tratamento de superfície.

#### **4.5. Análise dos Ângulos de Contacto**

Em ordem a determinar a energia livre de superfície das rolhas de cortiça, pelo método de OWRK, começou-se por determinar os ângulos de contacto para três diferentes líquidos (água, formamida e diiodometano). Este método baseia-se na combinação dos ângulos de contacto obtidos para, pelo menos, dois líquidos, um polar e outro dispersivo, pelo que foi decidido o uso de três líquidos de forma a conferir uma maior fiabilidade de resultados.

A média dos valores obtidos para cada amostra, assim como o respetivo desvio padrão apresentam-se na [Figura 4.3](#) e [Figuras D1-D3](#) (em anexo) que representam as lavações/fornecedores LVL, CSP, CPI e SIL, respetivamente. Cada amostra consistiu em 8 topos (4 rolhas), sendo efetuadas, no mínimo, 10 medições de ângulos de contacto para cada amostra.

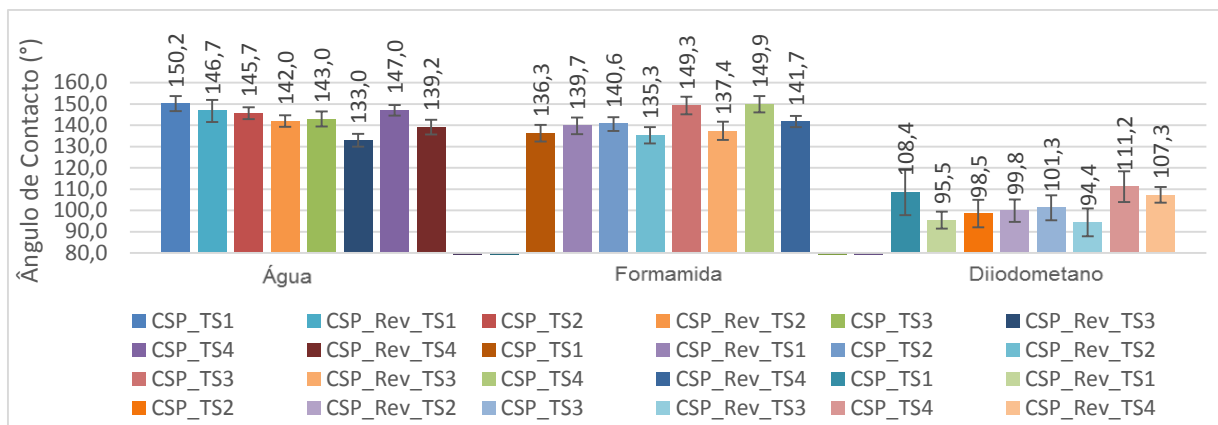


Figura 4.4 – Valores médios de ângulos de contacto de CSP para os três líquidos usados.

Analisando os resultados da [Figura 4.3](#) e [Figuras D1-D3](#), verifica-se que os valores de ângulos de contacto para a água (média =  $141,5 \pm 3,6^\circ$ ) são superiores comparativamente aos ângulos para o diiodometano (média =  $101,1 \pm 5,2^\circ$ ), tratando-se, o último, de um líquido apolar. Estes resultados revelam hidrofobicidade em todas as rolhas, que manifestam ter uma maior afinidade a líquidos não polares. Apesar da sua hidrofobicidade, as rolhas de cortiça apresentaram ângulos de contacto elevados para a formamida (média =  $141,5 \pm 3,6^\circ$ ).

Para melhor compreender qual o efeito do tratamento de superfície e do revestimento colorido nas rolhas tratadas superficialmente, relativamente aos ângulos de contacto, na [Tabela 4.1](#) estão os resultados médios obtidos para os quatro diferentes tratamentos superficiais.

Tabela 4.1 – Valores médios de ângulos de contacto dos quatro tratamentos de superfície.

		Ângulo de contacto (°)		
		Água	Formamida	Diiodometano
TS1	S/Rev.	146,29 ± 3,86	136,55 ± 4,11	101,55 ± 5,77
	C/Rev.	145,01 ± 3,46	136,37 ± 4,04	96,21 ± 4,43
TS2	S/Rev.	144,43 ± 3,57	138,21 ± 3,14	99,35 ± 6,34
	C/Rev.	139,88 ± 3,52	135,72 ± 3,57	94,80 ± 4,31
TS3	S/Rev.	141,41 ± 3,91	146,10 ± 4,29	99,46 ± 5,23
	C/Rev.	132,04 ± 2,50	139,42 ± 4,81	91,13 ± 5,38
TS4	S/Rev.	143,67 ± 3,63	149,12 ± 4,28	113,70 ± 5,96
	C/Rev.	139,42 ± 3,74	144,27 ± 3,51	108,04 ± 3,74

Comparando as rolhas com e sem revestimento colorido 205, observa-se que as rolhas tratadas e revestidas possuem, em média, menores ângulos de contacto para a água, assim como para a formamida e o diiodometano, relativamente às rolhas não revestidas. Isto indica que o revestimento colorido 205 proporciona um aumento da polaridade na superfície e a sua aplicação nas rolhas poderá levar a uma diminuição da hidrofobicidade da rolha, isto é, haverá um aumento da molhabilidade, o que não é desejado. Esta polaridade poderá estar associada ao carácter aquoso do próprio revestimento colorido.

#### 4.6. Tensão Superficial das Rolhas e seus Componentes Polares e Dispersivos

Recorrendo ao método de OWRK, foram determinadas a energias livre de superfície de cada amostra, assim como os seus componentes polares e dispersivos, que estão sumariados sob a forma de gráfico na [Figura 4.5](#). Também se encontram anexados (Anexo E) os valores tabelados.

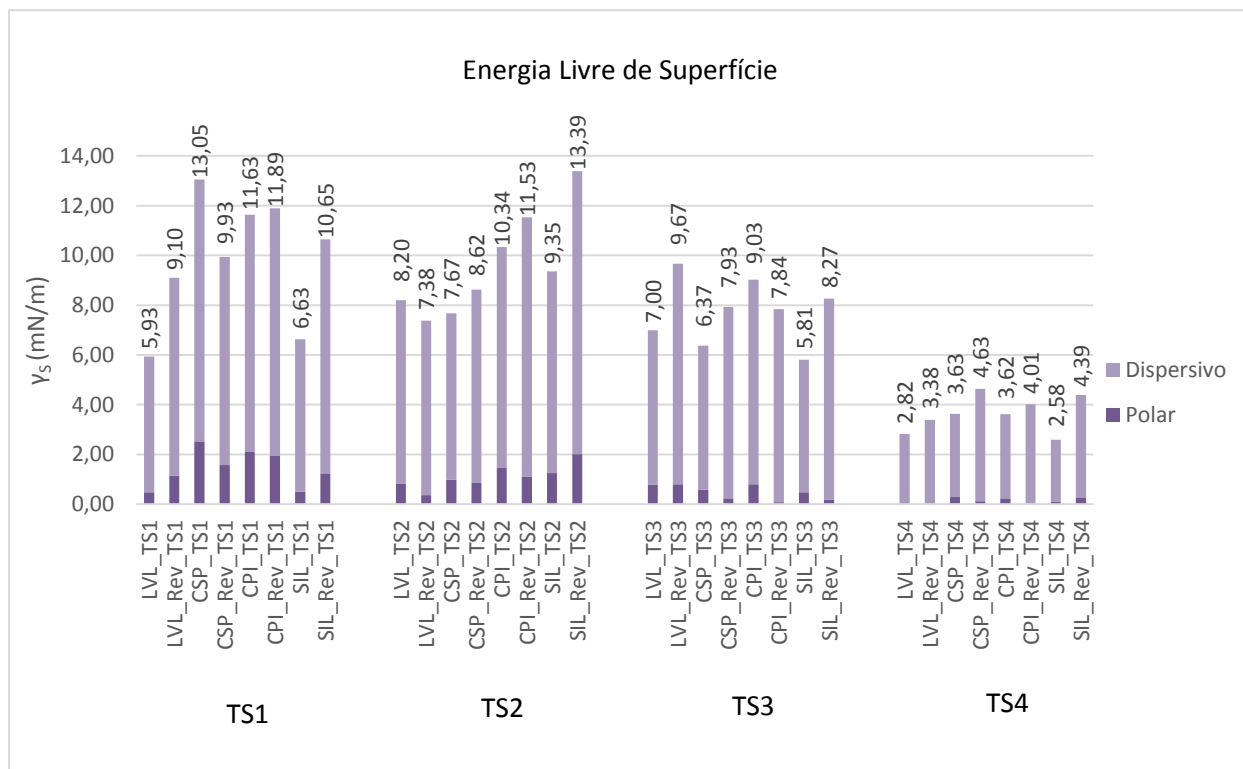


Figura 4.5 – Valores médios de energia livre de superfície para os quatro tratamentos de superfície.



Efetuada uma análise ao gráfico da [Figura 4.5](#), constata-se que a componente predominante em todas as amostras é a componente dispersiva, tal como era esperado, pois, como visto anteriormente, os ângulos de contacto para o diiodometano (dispersivo) são inferiores em relação à água (polar), o que significa que existe maior molhabilidade, ou seja, afinidade, para líquidos apolares. Em relação aos quatro tratamentos empregues nas amostras com diferentes lavações, o TS4 foi o tratamento cuja energia livre de superfície revelou ser menor, tanto em amostras com ou sem revestimento 205, sendo a componente polar praticamente nula. A adesão de um material sobre outro será tanto melhor quanto maiores forem as energias de superfície envolvidas, por isso este resultado indica que as amostras com o tratamento TS4 possuem menor molhabilidade que as restantes amostras tratadas.

Para melhor compreender qual o efeito do revestimento colorido nas rolhas tratadas superficialmente relativamente à energia livre de superfície e aos seus componentes polares e dispersivos, na [Tabela 4.2](#) estão os resultados médios obtidos para os diferentes tratamentos superficiais.

Tabela 4.2 – Valores médios de energia livre de superfície para os quatro tratamentos de superfície discriminando o revestimento.

		Componente (mN/m)		
		Total	Polar	Dispersivo
<b>TS1</b>	S/Rev.	9,31 ± 2,87	1,40 ± 0,82	7,91 ± 2,05
	C/Rev.	10,39 ± 3,45	1,48 ± 0,98	8,91 ± 2,47
<b>TS2</b>	S/Rev.	8,89 ± 3,34	1,13 ± 0,91	7,76 ± 2,43
	C/Rev.	10,23 ± 4,00	1,08 ± 1,02	9,15 ± 2,98
<b>TS3</b>	S/Rev.	7,05 ± 3,86	0,66 ± 0,96	6,39 ± 2,93
	C/Rev.	8,43 ± 4,54	0,32 ± 0,68	8,11 ± 3,86
<b>TS4</b>	S/Rev.	3,16 ± 1,85	0,16 ± 0,29	3,00 ± 1,56
	C/Rev.	4,10 ± 2,07	0,10 ± 0,23	4,00 ± 1,84

Analisando a Tabela 4.2, constata-se que os valores médios de energia livre de superfície para a componente dispersiva são superiores aos valores dos componentes polares. Este resultado era esperado devido à natureza polimérica dos tratamentos de superfície.

Uma vez que energia livre de superfície está relacionada com a atração do líquido à superfície, constata-se que as amostras revestidas têm maior molhabilidade comparativamente às amostras sem o revestimento. Estes resultados vão de encontro aos obtidos para os ângulos de contacto, uma vez que os valores para amostras revestidas são inferiores às amostras sem o revestimento, pois o ângulo de contacto depende da energia livre de superfície – quanto maior a energia livre de superfície, maior o ângulo de contacto, e vice-versa. A base aquosa do revestimento colorido poderá ser a causa desta polaridade presente nas amostras revestidas, pois o solvente não se evaporará completamente.

Quando comparadas a energia livre de superfície das amostras e a tensão superficial dos líquidos usados na determinação dos ângulos de contacto (água, formamida e diiodometano), verifica-se que a primeira é baixa, o que representa uma menor molhabilidade dos líquidos na superfície, pois uma boa molhabilidade caracteriza-se por uma energia livre de superfície superior à tensão superficial do líquido.

#### **4.6. Wetting Envelope**

Sabendo as componentes polares e dispersivas das amostras, é possível determinar o *Wetting Envelope* das superfícies. Esta trata-se de uma representação gráfica das componentes polares e dispersivas de superfícies sólidas que permite prever a molhabilidade de determinado líquido na superfície do sólido, conhecendo as componentes polares e dispersivas da tensão superficial do líquido.

Obtidas as curvas de molhabilidade para todas as amostras, são inseridos os valores das componentes polares e dispersivas para várias soluções alcoólicas (etanol 10%, etanol 12% e etanol 14%) de forma a prever o comportamento das amostras relativamente ao vinho e aos revestimentos que lhe são aplicados.

Os *Wetting Envelopes* permitem também uma caracterização do nível de adesão, já que as curvas separam áreas de diferentes molhabilidade. Foi decidido apenas apresentar

as curvas correspondentes a dois ângulos (60° e 90°) por se tratarem de ângulos fronteiros em relação à hidrofobia – para ângulos menores que 60° a superfície é hidrofílica e para ângulos superiores a 90° é hidrofóbica. Na [Figura 4.6](#) e [Figuras F1-F7](#) (em anexo) apresentam-se os Wetting Envelopes de todas as amostras para ângulos de contacto de 60° e 90°, para os quatro tratamentos de superfície. Nos gráficos, além das amostras tratadas neste trabalho, apresentam-se dados obtidos da bibliografia para amostras apenas lavadas e lavadas e revestidas, sem qualquer tipo de tratamento de superfície [27]. Estas curvas vão ajudar a verificar a influência dos tratamentos nas rolhas de cortiça dos diferentes fornecedores.

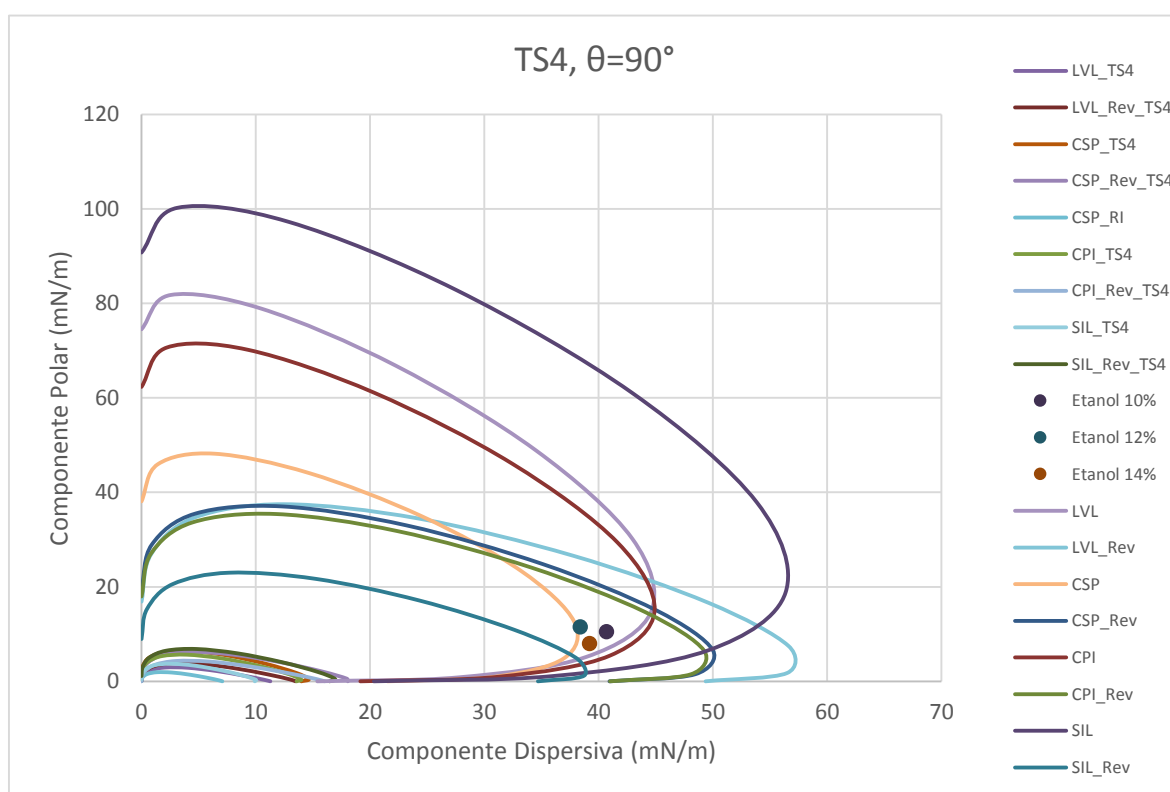


Figura 4.6 – *Wetting Envelope* de TS4 para o ângulo de contacto de 90°.

Analisando a [Figura 4.6](#) e [Figuras F1-F7](#), pode verificar-se três grupos de curvas distintos, um para rolhas lavadas, outro para rolhas lavadas e revestidas e, por último, para rolhas lavadas e tratadas (com e sem revestimento). Apenas uma das curvas pertencentes ao grupo das rolhas lavadas e revestidas distancia-se do seu grupo, as amostras com lavação SIL.

As rolhas lavadas apresentam maior componente polar, em relação aos outros grupos. As amostras revestidas e as amostras tratadas são semelhantes, tendo em conta a geometria das curvas de molhabilidade, havendo uma maior área no eixo dispersivo que no eixo polar, o que indica uma maior hidrofobicidade. No entanto, as amostras com o tratamento de superfície (com e sem revestimento), têm componentes polares menores em relação às rolhas lavadas e com revestimento. Isto significa que a adição do revestimento colorido vai proporcionar uma diminuição da componente polar nas rolhas de cortiça naturais, e o tratamento de superfície vai contribuir ainda mais nessa diminuição.

Constata-se que existe uma boa impermeabilidade para as três soluções alcoólicas em todas as amostras tratadas neste trabalho, uma vez que os pontos de todos os líquidos se encontram fora das áreas de molhabilidade. O *Wetting Envelope* para o ângulo de 90° refere-se à condição limite de hidrofobia, isto é, de molhabilidade. Amostras cujos pontos referentes aos líquidos se encontram dentro da sua área da curva vão ter uma maior molhabilidade para esse mesmo líquido, ou seja, vão molhar mais, em relação aos pontos mais afastados. Quanto mais próximos os pontos das curvas de molhabilidade, maior a extensão com que se vão molhar os líquidos.

Como se pode ver na [Figura 4.6](#) e [Figuras F5-F7](#), as amostras que possuem molhabilidade em relação às soluções alcoólicas são a CPI\_Rev\_TS1 e a CPI\_Rev\_TS2, sendo a primeira mais molhável. Próximas da molhabilidade, isto é, pontos referentes aos álcoois fora mas perto das suas curvas, estão as mostras CPI\_TS1 e CPI\_Rev\_TS2. Analisando estes resultados, conclui-se que as amostras tratadas com TS1 e TS2 apresentam os piores resultados em termos de molhabilidade, com mais amostras molháveis. Uma boa impermeabilidade nas rolhas de cortiça relativamente a soluções alcoólicas, ou seja, baixa molhabilidade perante estas, é essencial visto que as baixas interações de adesão evitam transferência de cortiça para o vinho. Por outro lado, uma baixa molhabilidade traduz-se numa melhor vedação do vinho nas garrafas. Isto significa que a parafina adicionada em TS1 e TS2, para conferir impermeabilidade, é insuficiente, o que é compreensível tendo em conta que as quantidades adicionadas para estes dois tratamentos são inferiores às usadas nos tratamentos TS3 e TS4 ([Tabela 3.2](#)).

Constata-se, também, que as amostras com curvas de molhabilidade menores são todas referentes ao tratamento de superfície TS4. Isto significa que as quantidades de parafina utilizadas neste tratamento são ótimas. Assim, prevê-se que o revestimento usado no tratamento de superfície TS4 tenha um bom comportamento no que diz respeito à vedação do vinho em garrafa.

#### 4.7. FTIR-ATR

Com o objetivo de realizar uma caracterização química da superfície das rolhas, de forma a comparar os diferentes tipos de tratamento de superfície, foram efetuadas análises de espectroscopia FTIR-ATR, em que cada amostra continha 5 rolhas.

De forma a poder identificar a origem dos picos mais intensos dos espectros recorreu-se à literatura e, comparando os picos, foram determinados os grupos funcionais associados aos mesmos. Apesar da variabilidade da superfície das rolhas, observou-se que a composição química destas é relativamente constante. Na [Tabela 4.3](#) apresentam-se os principais picos e os respetivos números de onda, assim como descrição das ligações aos quais correspondem e a atribuição às substâncias onde ocorrem.

Tabela 4.3 – Estruturas químicas presentes na superfície de rolhas tratadas superficialmente detetadas através da análise de espectros de FTIR [27, 74].

Pico	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Descrição	Substâncias
1	2954	Vibrações de CH <sub>3</sub>	Silicone, Suberina
2	2916	Vibrações de CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	Parafina, Suberina
3	2846	Vibrações simétricas de CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	Parafina, Suberina
4	2329	Vibrações de C=O em CO <sub>2</sub>	Ar
5	1728	Vibrações de C=O	Suberina

(continuação)

Pico	$\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Descrição	Substâncias
6	1635-1512	Vibrações de C=C conjugadas e anel aromático	Lenhina, Suberina
7	1458	Vibração de formação dos grupos CH <sub>2</sub>	Suberina, Parafina
8	1373	Vibração de formação dos grupos CH <sub>2</sub>	Celulose
9	1257-1242	Vibrações de formação de CH <sub>3</sub>	Silicone, Lenhina
10	1157	Vibração de C-O-C	Suberina, Hemiceluloses e Lenhina
11	1018	Vibrações de Si-O	Silicone
		Vibrações de C-O	Celulose, Hemiceluloses, Lenhina, Suberina
12	794	Vibrações de Si-C	Silicone

Nas Figuras 4.7-4.10 apresentam-se os espectros obtidos para todas as amostras provenientes dos fornecedores LVL, CSP, CPI e SIL, respetivamente. Em cada um dos espectros, estão marcados os picos mais relevantes detetados.

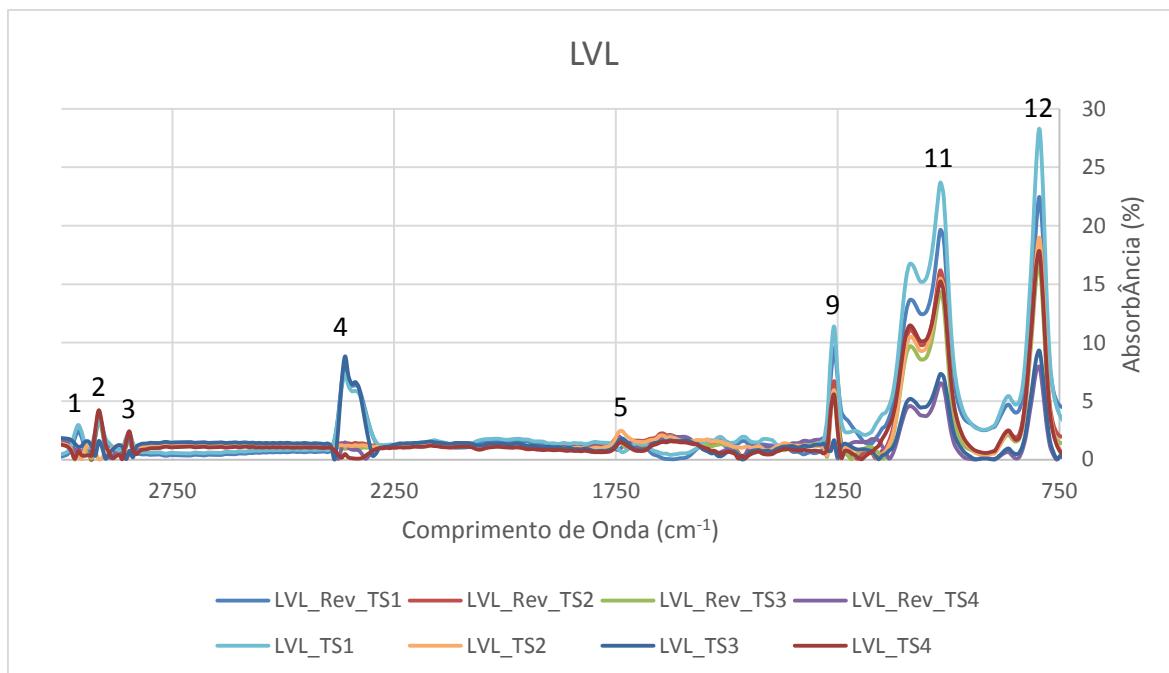


Figura 4.7 – Espectro FTIR-ATR para as amostras LVL.

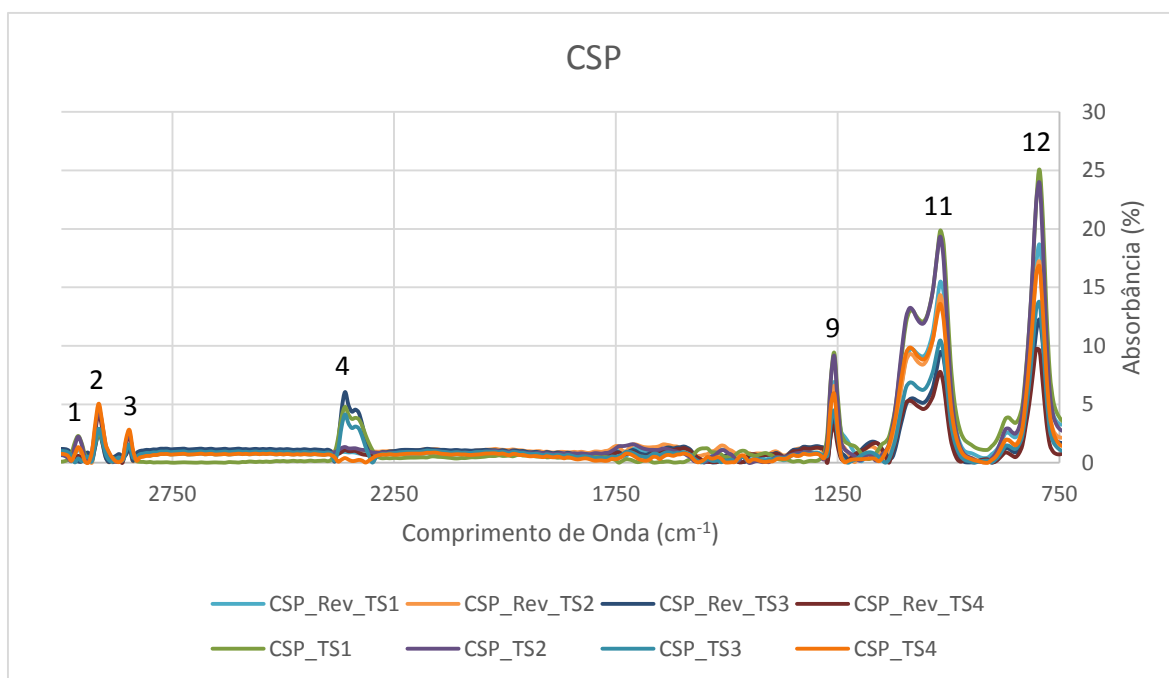


Figura 4.8 – Espectro FTIR-ATR para as amostras CSP.

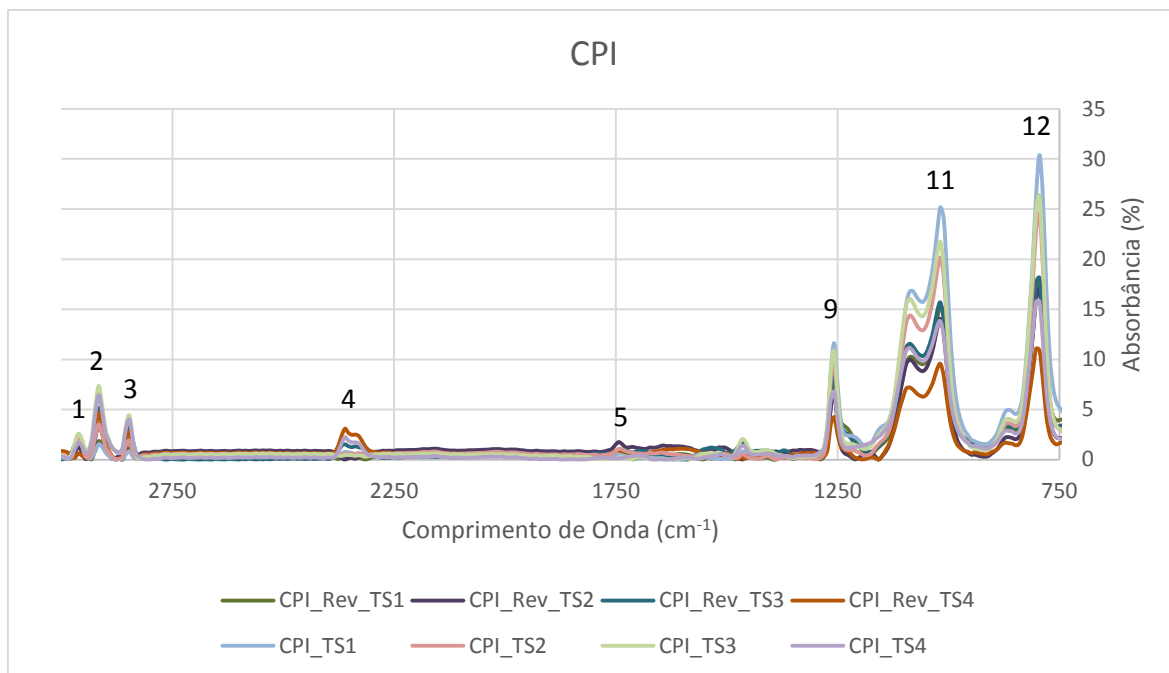


Figura 4.9 – Espectro FTIR-ATR para as amostras CPI.

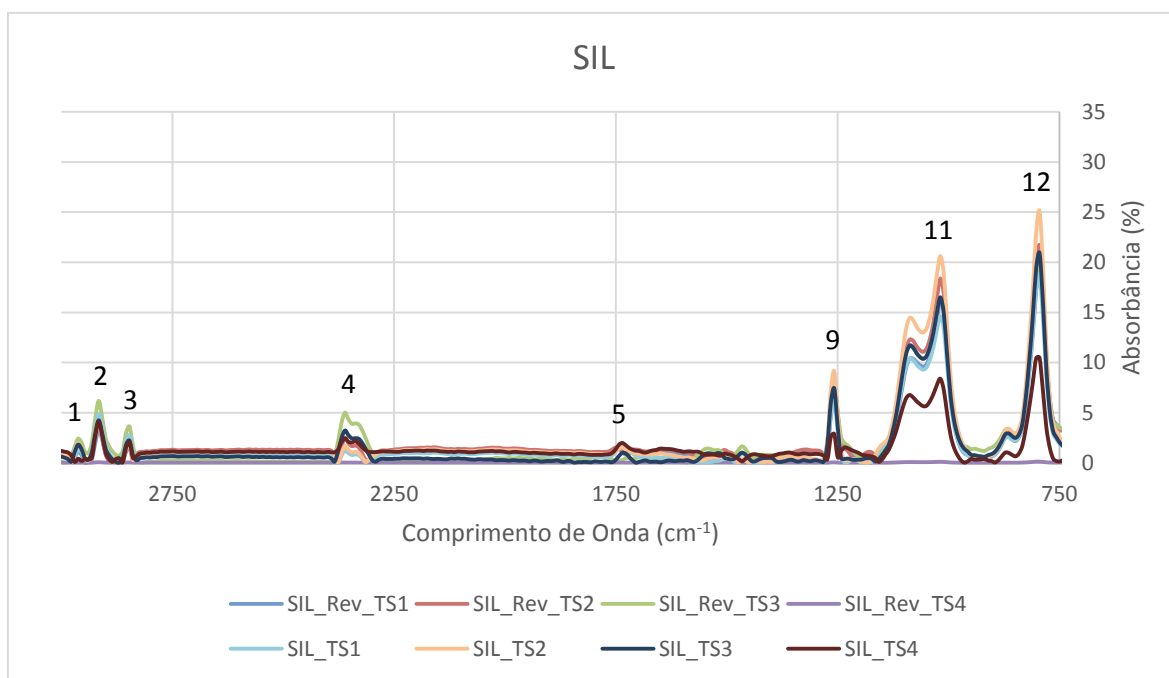


Figura 4.10 – Espectro FTIR-ATR para as amostras SIL.

O pico 4, detetado em muitas das amostras, está associado ao grupo CO<sub>2</sub> e aparece nos espectros, devido à interferência do ar, durante a análise espectrofotométrica [4]



[74]. Para prevenir este acontecimento, deve-se efetuar calibrações mais frequentes ao equipamento.

Numa primeira análise aos gráficos das [Figuras 4.7-4.10](#), é possível verificar um comportamento uniforme das amostras no que diz respeito à sua composição química. O pico 5 foi detetado em algumas das amostras, mas com pouca intensidade. Recorrendo aos valores da [Tabela 4.3](#), é possível constatar que este pico está associado às vibrações de C=O dos grupos éster presente na suberina, o maior constituinte da cortiça. A razão de um pico pouco pronunciado pode estar relacionada com o facto de o tratamento de superfície ter sido eficaz ao cobrir a maioria da superfície da rolha. Também os picos 1 e 3 estão presentes em todas as amostras com intensidades baixas e semelhantes, estando associados às vibrações de CH<sub>3</sub> no silicone e suberina, o primeiro presente nos tratamentos de superfície, e às vibrações simétricas de CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> na parafina e suberina, a primeira existente nos tratamentos superficiais.

O pico 2 aparece em todos os espectros com intensidades ligeiramente diferentes. Este pico associa-se às vibrações de CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>, dos grupos presentes na suberina mas, principalmente, na parafina, constituinte do tratamento de superfície, cuja finalidade é, principalmente, a impermeabilização das rolhas de cortiça. Para melhor perceber a correspondência entre os tratamentos/lavações e a intensidade dos picos, vem a [Tabela 4.4](#).

Tabela 4.4 – Valores de absorbância para o comprimento de onda associado à parafina.

$\lambda = 2916 \text{ cm}^{-1}$ (Parafina)				
Intensidade do pico (%)				
	TS1	TS2	TS3	TS4
<b>LVL</b>	0,034	0,000	0,016	0,042
<b>LVL_Rev</b>	0,032	0,039	0,035	0,040
<b>CSP</b>	0,025	0,046	0,029	0,051
<b>CSP_Rev</b>	0,026	0,027	0,027	0,043
<b>CPI</b>	0,015	0,035	0,074	0,065
<b>CPI_Rev</b>	0,019	0,036	0,052	0,047
<b>SIL</b>	0,049	0,038	0,042	0,041
<b>SIL_Rev</b>	0,033	0,040	0,062	0,051

Analisando os pontos máximos associados a este comprimento de onda, verifica-se as amostras com maior pico para as diferentes lavações foram LVL\_TS4, CSP\_TS4, CPI\_TS3 e SIL\_Rev\_TS3, dentro das quais CPI\_TS3 possui maior valor (0,074%). Este resultado não surpreende pois as quantidades de parafina administradas nos tratamentos TS3 e TS4 são superiores às dos restantes tratamentos, principalmente o tratamento TS3. Isto indica que a adição de parafina dá-se regularmente, não havendo indícios de alguma lavagem que favoreça mais a sua deposição na superfície.

No entanto, há uma tendência no que diz respeito ao revestimento. As amostras não revestidas mostram absorbâncias superiores comparativamente às revestidas. Este resultado indicia que a deposição do tratamento de superfície por cima do revestimento não se dá tão bem, pelo que o revestimento poderá, de certa forma, impedir a aderência da parafina. Por outro lado, a presença dos pigmentos nas rolhas revestidas, poderá interferir na intensidade do pico associado à parafina, neste comprimento de onda.

Vendo, para o mesmo tratamento, qual a amostra com maior quantidade de parafina, conclui-se que as melhores lavações são referentes ao SIL, CSP e CPI, principalmente no último, cujos valores de absorbância são muito maiores, o que leva a crer que as rolhas lavadas por este fornecedor são recetivas à aplicação da parafina dos tratamentos de superfície, nomeadamente, TS3 e TS4.

Comparando as intensidades dos picos mais pronunciados, nos quatro espetros, verifica-se que as amostras com maior intensidade correspondem aos fornecedores LVL, CPI e SIL. Estes picos, 11 e 12, associam-se às ligações Si-O e Si-C, e Si-C, respetivamente, as primeiras presentes no silicone, celulose, hemiceluloses, lenhina e suberina e a última no silicone. Este composto está diretamente associado à lubrificação da rolha, pelo que a sua análise espectral deve recair principalmente sobre o pico 12.

Para melhor perceber a correspondência entre os resultados obtidos para os diferentes tratamentos, tendo em conta a lavagem, vem a [Tabela 4.5.](#)

Tabela 4.5 – Valores de absorbância para o comprimento de onda associado ao silicone.

$\lambda = 794 \text{ cm}^{-1}$ (Silicone)				
Intensidade do pico (%)				
	TS1	TS2	TS3	TS4
<b>LVL</b>	0,283	0,190	0,093	0,178
<b>LVL_Rev</b>	0,225	0,188	0,167	0,079
<b>CSP</b>	0,251	0,239	0,137	0,168
<b>CSP_Rev</b>	0,187	0,172	0,122	0,096
<b>CPI</b>	0,304	0,245	0,263	0,158
<b>CPI_Rev</b>	0,174	0,170	0,181	0,109
<b>SIL</b>	0,188	0,251	0,209	0,105
<b>SIL_Rev</b>	0,193	0,217	0,198	0,114

Verifica-se que as amostras com maior pico para as quatro lavações foram LVL\_TS1, CSP\_TS1, CPI\_TS1 e SIL\_TS2, onde CPI\_TS1 possui maior valor (0,304%). Uma vez que os tratamentos de superfície TS1 e TS2 são aqueles que possuem maior quantidade de silicone, este resultado vai de encontro ao esperado. Tal como na inferência feita relativamente à parafina, isto indica que a adição de silicone à superfície depende da sua quantidade no tratamento, não havendo, também, indícios de alguma lavagem que favoreça mais a sua deposição na superfície.

Tal como determinado no caso da parafina, as amostras não revestidas mostram absorvâncias superiores em relação às revestidas, pelo que a indução, referente à atuação do revestimento, é a mesma. Para o mesmo tratamento, as amostras com maior quantidade de silicone, são referentes às lavações LVL, SIL e CPI, principalmente na última, cujos valores de absorvância são muito maiores, tal como no caso da parafina, o que leva a crer que as rolhas lavadas por este fornecedor, não só são recetivas à aplicação da parafina, como também ao silicone.

Aliando os resultados para os principais dois compostos presentes nos tratamentos de superfície, parafina e silicone, conclui-se que a deposição dos mesmos na superfície das rolhas de cortiça se dá de forma proporcional à quantidade adicionada. Quanto mais parafina/silicone presente nos tratamentos, maior a sua quantidade na superfície da rolha. Relativamente às lavações, é notável que a receção destes dois componentes se dá melhor nas rolhas com lavagem CPI.

## 5. Conclusões

A presente dissertação teve como objetivo o estudo da influência e interação do revestimento colorido em várias lavações, com diferentes tipos de tratamentos de superfície. Pretendeu-se, assim, averiguar qual o contributo do revestimento colorido e dos tratamentos de superfície na obtenção dos requisitos exigidos em termos de vedação e inserção/extração da rolha. De forma a completar este estudo, os resultados obtidos foram relacionados com testes de molhabilidade e FTIR-ATR.

Relativamente ao contributo do revestimento colorido, tendo em conta as várias análises a todos os procedimentos experimentais, conclui-se que este terá um possível efeito favorecedor nas propriedades mecânicas, uma vez que as amostras com este revestimento têm uma menor diminuição da humidade. Há uma maior recetividade na deposição dos agentes lubrificantes, uma vez que as inserções de rolha em garrafa são mais negativas e as forças de extração menores. A molhabilidade da superfície das rolhas aumenta, tendo em conta os resultados das medições de ângulos de contacto, que diminuem para amostras com revestimento colorido, indo também de encontro aos resultados para as energias de superfície obtidos, sendo os seus valores mais elevados em relação a rolhas sem este revestimento.

Dos tratamentos de superfície aplicados às amostras, o TS1 possui melhor lubrificação, uma vez que as forças de extração são menores e as inserções mais negativas, contudo, a quantidade de parafina demonstra ser insuficiente, assim como para o tratamento TS2, uma vez que estes foram os tratamentos que mostraram maior molhabilidade, considerando os resultados das curvas de molhabilidade e das energias de superfície. Apesar de estes tratamentos possuírem uma boa lubrificação, a porção de silicone é demasiado elevada uma vez que, apesar de os resultados nas inserções não serem demasiado negativos, as forças de extração estão muito abaixo dos valores recomendados (18 daN). O tratamento TS4 possui quantidade de parafina ótima, considerando os resultados obtidos nos testes de capilaridade e dos *Wetting Envelopes*, manifestando menor molhabilidade, o que se traduz numa boa vedação ao vinho. A quantidade de silicone, por outro lado, será insuficiente. Apesar de os resultados das

forças de extração não estarem acima do recomendado (40 daN), as inserções foram positivas, principalmente para as amostras não revestidas.

A lavação SIL aparenta ter menor afinidade aos agentes vedantes, uma vez que foi a única lavação com presença de progressão capilar. A deposição de silicone na superfície das rolhas manifesta-se de forma mais homogênea na lavação CSP, observando o seguimento das inserções e forças de extração. A lavação CPI é aquela que possui maior recetividade à parafina, pois os resultados mostraram maior quantidade depositada à superfície das rolhas, tendo em conta os resultados obtidos pela análise FTIR-ATR, e LVL ao silicone.

Para trabalho futuro recomenda-se a incidência sobre diferentes tópicos, considerando diferentes problemas surgidos na CSP, tais como, influência de características de molhabilidade noutras fases do processo, como a marcação a tinta e por indução térmica, na qual poderá haver influência da lavação; o desenvolvimento de técnicas de recuperação de rolhas com reduzida molhabilidade de forma a poderem ser revestidas e, desta forma, aproveitadas; desenvolvimento de um processo eficaz de remoção de revestimento com a possibilidade de voltar a aplicar um revestimento diferente, uma vez que, presentemente, apenas é possível, de forma eficaz, pelo redimensionamento dos lotes.

## Bibliografia

- [1] L. Gil, A cortiça como material de construção: Manual Técnico, Portugal: APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça.
- [2] A. R. Campos, “Comportamento de compósitos borracha/cortiça para aplicação em juntas,” Dissertação de Mestrado em Engenharia de Polímeros, Universidade do Minho, Minho, 2000.
- [3] APCOR, “História da Cortiça,” [Online]. Available: [www.apcor.pt](http://www.apcor.pt). [Acedido em 24 Setembro 2014].
- [4] A. Mestre e L. Gil, “Cork for Sustainable Product Design,” *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 23, nº 3/4, pp. 52-63, 2011.
- [5] N. M. A. Cordeiro, “Fraccionamento da cortiça e caracterização dos seus componentes. Estudo de possibilidades de valorização da suberina,” Tese de Doutoramento em Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1998.
- [6] APCOR, “Cortiça, Cork, 2013,” APCOR, 2013.
- [7] S. Sarkar, “Message in a bottle: process innovations in the cork stopper fightback,” Working Paper, Universidade de Évora, Évora, 2012.
- [8] Real Cork, “Cork. Culture, Nature, Future. [Cork Sector in Numbers],” Real Cork, 2010.
- [9] D. G. Direito, “A Indústria da Cortiça e o seu Potencial de Inovação,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2011.
- [10] Cork Supply, “A Nossa Empresa,” [Online]. Available: <http://www.corksupply.com/our-company/company-profile.aspx>. [Acedido em 02 09 2014].
- [11] APCOR, “Cartão-de-visita do Empreendedorismo do Grupo é a I&D,” [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/artigo/cork-supply-portugal.htm>. [Acedido em 02 11 2014].
- [12] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses*, Lisboa: Elsevier, 2007.

- [13] D. T. G. Esteves, "Desenvolvimento, caracterização e avaliação do comportamento termo-mecânico de um novo material constituído principalmente por cortiça," Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.
- [14] M. L. B. Costa, "Caracterização das Propriedades Físicas, Mecânicas e Térmicas de Betões com Incorporação de Cortiça," Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011.
- [15] APCOR, Manual Técnico de Rolhas, APCOR, 2011.
- [16] L. Gil, "Cortiça," em *Ciência E Engenharia de Materiais de Construção*, Lisboa, IST PRESS, 2012, pp. 663-716.
- [17] L. Gil, "Cork: a strategic material," *Frontiers in Chemistry*, vol. 2, nº 16, pp. 1-2, 2014.
- [18] A. Díaz-Parralejo et al., "The Excellent Mechanical Properties of Cork: A Novel Approach through the Analysis of Contact Stress," *ISRN Materials Science*, vol. 2014, nº 898439, p. 6, 2014.
- [19] D. J. D. Maio, "Desenvolvimento de "Tinta" com Pó de Cortiça com Desempenho Acústico Otimizado," Dissertação para Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2010.
- [20] O. Anjos, P. H. Rosa e M. E. Rosa, "Effect of quality, porosity and density on the compression properties of cork," *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 66, nº 4, pp. 295-301, Agosto, 2008.
- [21] Silva, S. P. et al., "Cork: properties, capabilities and applications," *International Materials Reviews*, vol. 50, nº 6, pp. 345-365, 2005.
- [22] M. F. F. Ferreira, "Estudo de Soluções de Revestimento de Fachada com Incorporação de Cortiça," Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2012.
- [23] H. Pereira, "Variability of the Chemical Composition of Cork," *BioResources*, vol. 8, nº 2, pp. 2246-2256, 2013.
- [24] J. R. Gonzalez-Adrados, F. Lopes e H. Pereira, "Quality grading of cork planks with

- classification models based on defect characterisation,” *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 58, nº 1-2, pp. 39-45, 2000.
- [25] C. S. V. Pedra, “Otimização de Revestimentos em Rolhas Naturais,” Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2013.
- [26] C. S. Group, “Processo Produtivo,” [Online]. Available: <http://www.corksupply.com/other/client/skins/portuguese/producao.html>. [Acedido em 30 01 2015].
- [27] J. S. M. Pereira, “Optimização de revestimentos poliméricos em rolhas de cortiça natural,” Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2014.
- [28] C. N. F. Santos, “Optimization of polymeric coating of natural cork stoppers,” Dissertação para Mestrado em Engenharia Biológica, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2012.
- [29] M. S. M. Dias, “Definição de um sistema de gestão ambiental numa empresa do sector rolheiro da indústria da cortiça – Cork Supply Portugal,” Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2009.
- [30] P. M. F. Dias, “Derivados de cortiça : caraterização mecânica e anti-vibratória,” Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia da Universidade do Minho, Guimarães, 2012.
- [31] S. B. V. Vasconcelos, “Gestão da Segurança Alimentar – Adaptação da ISO 9001 à ISO 22000,” Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- [32] J. F. R. Magalhães, “Optimização de revestimentos tendo em conta o desempenho das rolhas de cortiça,” Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2009.
- [33] J. Graça, “Os tipos de cortiça e os produtos da sua transformação industrial,” [Online]. Available:



<http://www.isa.utl.pt/def/files/files.2007/File/disciplinas/tpf/ProdutosCorticaAulas.pdf>. [Acedido em 20 01 2015].

- [34] APCOR, “Processo - do Montado à Garrafa,” APCOR, [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/artigo/cortica-do-montado-a-garrafa.htm>. [Acedido em 23 11 2014].
- [35] ISO, ISO 4618:2006, Paints and varnishes – Terms and definitions. 1ª Ed., ISO, Outubro de 2006.
- [36] S. Ebnesajjad, Adhesives Technology Handbook, Nova Iorque, Estados Unidos da América: William Andrew Inc., 2008.
- [37] M. F. B. Oliveira, “Revestimento de rolhas de cortiça para utilização em novas aplicações da indústria alimentar,” Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2010.
- [38] F. P. F. M. Marques, “Tecnologias de aplicação de pinturas e patologias em paredes de alvenaria e elementos de betão,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, 2013.
- [39] N. G. Mourão, “Identificação de defeitos do revestimento polimérico de rolhas de cortiça por termografia de infravermelhos,” Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2013.
- [40] E. C. Federation, Código Internacional das Práticas Rolheiras, Celiège, Versão 6.03.
- [41] APCOR, Kit Técnico sobre Rolhas de Cortiça, 2004.
- [42] P. D. P. Nunes, “Análise do fluxo de processo industrial e do respetivo plano de inspeção e ensaios,” Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2013.
- [43] M. E. Hossain et al., “SEM-Based Structural and Chemical Analysis of Paraffin Wax and Beeswax for Petroleum Applications,” Journal of Characterization and Development of Novel Materials, vol. 1, nº 1, pp. 21-38, 2009.
- [44] Wacker, “Silicones - Compounds and Properties,” Wacker Chemie AG, Munique, Alemanha, 2012.

- [45] A. P. Luz, S. Ribeiro e V. C. Pandolfelli, “Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento,” *Cerâmica*, vol. 54, nº 330, pp. 174-183, 2008.
- [46] R. Sliz, “Analysis of Wetting and Optical Properties of Materials Developed of Novel Printed Solar Cells,” *Doutoramento em Tecnologias e Ciências Naturais*, Universidade de Oulu, Faculdade de Tecnologia de Informação, Oulu, Finlândia, 2014.
- [47] Z. Qin et al., “Surface Free Energy and Dynamic Wettability of Differently Machined Poplar Woods,” *BioResources*, vol. 9, nº 2, pp. 3088-3103, 2014.
- [48] J. M. Carneiro, “Estudo da Influência da Temperatura de Brasagem nas Uniões Zircônia/Aço Inox 304 Utilizando Metalização Mecânica,” *Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil, 2014.
- [49] Kruss, “CMI, Center of Micronanotechnology,” [Online]. Available: <https://cmi.epfl.ch/metrology/files/Kruss-DSA30/kruss-tn311-315-en.pdf>. [Acedido em Janeiro 2015].
- [50] L. Chen, “Dynamic Wetting by Viscous Liquids: Effects of Softness, Wettability and Curvature of the Substrate and Influence of External Electric Fields,” *Tese de Doutoramento em Engenharia Mecânica*, Universidade Técnica de Darmstadt, Darmstadt, Alemanha, 2013.
- [51] D. A. L. Martins, “Caracterização de Madeiras Exóticas para Acabamento com Vernizes Aquosos,” *Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Química*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.
- [52] S. Ebnesajjad, *Adhesives Technology Handbook*, 2nd ed., Norwich, NY, Estados Unidos da América: William Andrew Inc., 2008.
- [53] G. Cappelletti et al., “Wettability of bare and fluorinated silanes: A combined approach based on surface free energy evaluations and dipole moment calculations,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 383, p. 284–291, 2013.
- [54] R. M. Cardoso, “Modificação superficial de uma poliuretana para preparação de válvulas cardíacas,” *Tese de Mestrado em Engenharia Biomédica*, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.

- [55] T. Nguyen e W. E. Johns, "Polar and Dispersion Force Contributions to the Total Surface Free Energy of Wood", *Journal of Wood and Technology*, vol. 12, pp. 63-74, 1978.
- [56] C. A. Medendorp, "Atomic Force Microscopy Method Development for Surface Energy Analysis," Tese de Doutorado em Farmácia, Universidade de Kentucky, Kentucky, Estados Unidos da América, 2011.
- [57] M. Żenkiewicz, "Methods for the calculation of surface free energy of solids," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 24, nº 1, pp. 137-145, 2007.
- [58] M. Rentzhog, "Water-Based Flexographic Printing on Polymer-Coated Board," Tese de Doutorado em Engenharia Química, Royal Institute of Technology, Stockholm, Suécia, 2006.
- [59] R. Wolf e A. C. Sparavigna, "Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion," *Engineering*, vol. 2, pp. 397-402, 2010.
- [60] T. Silva, "Determinação da Tensão Interfacial do Sistema Água-Tolueno-Acetona," Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Instituto Politécnico do Porto, Porto, 2009.
- [61] E. Y. Arashiro e N. R. Demarquette, "Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers," *Materials Research*, vol. 2, nº 1, pp. 23-32, 1999.
- [62] B. Scientific, "Surface free energy - theory and calculations," [Online]. Available: [http://www.biolinscientific.com/zafepress.php?url=%2Fpdf%2FAttension%2FTheory%20Notes%2FAT\\_TN\\_4\\_sfe.pdf](http://www.biolinscientific.com/zafepress.php?url=%2Fpdf%2FAttension%2FTheory%20Notes%2FAT_TN_4_sfe.pdf). [Acedido em Janeiro 2015].
- [63] C. Vicente, P. André e R. Ferreira, "Simple measurement of surface free energy using a web cam," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 34, nº 3, p. 3312, 2012.
- [64] A. Jouyban e A. Fathi-Azarbayjani, "Experimental and Computational Methods Pertaining to Surface Tension of Pharmaceuticals," em *Toxicity and Drug Testing*, Urmia, Irão, InTech, 2012, pp. 47-70.
- [65] J. Gabel, et al., "Surface energy patterning for continuous coating processes: A route

- to high throughput organic lighting and signage devices,” em 15th International Coating Science and Technology Symposium, VER LOCALIDADE, 2010.
- [66] D. Janssen, et al., “Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide,” *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 1433–1438, 2006.
- [67] J. Feys et al., “Ink-jet printing of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> superconducting coatings and patterns from aqueous solutions,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, nº 9, p. 3649–4114, 2012.
- [68] González-Adrados, J. R. et al., “Wine absorption by cork stoppers,” *Spanish Journal of Agricultural Research*, vol. 6, nº 4, pp. 645-649, 2008.
- [69] N. C. U. Group, “International Guide for Buying Cork Stoppers for Still Wines,” Natural Cork User Group, 2007.
- [70] L. Adem, “Integração nas Atividades do Laboratório de Rolhas Naturais, Amorim & Irmãos, S.A.,” Relatório de estágio de Mestrado em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2013.
- [71] C. Cardoso, “Aspectos Técnicos do trinómio Garrafa-Vinho-Rolha,” Amorim, Santarém, 2013.
- [72] APCOR, “Wine Cork Stoppers Technical Kit,” ASECOR, Badajoz, Espanha.
- [73] J. R. Gonzalez-Adrados et al., “Control by ATR-FTIR of surface treatment of cork stoppers and its effect on their mechanical performance,” *Wood Science and Technology*, vol. 46, p. 349–360, 2012.
- [74] G. G. Gaitano e M. A. C. Ferrer, “Definition of QC Parameters for the Pratical use of FTIR-ATR Spectroscopy in the Analysis of Surface Treatment of Cork Stoppers”, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 42, pp. 271-233, 2013.

## Apêndice

### A. Humidades

Tabela A1 – Valores de humidade médios para as diferentes lavações.

Lavação	Tratamento	Humidade (%)			
		Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
LVL	TS1	4,5	4,0	4,8	0,3
	TS2	4,9	4,6	5,2	0,2
	TS3	4,8	4,4	5,6	0,4
	TS4	5,0	4,6	5,4	0,3
CSP	TS1	4,2	4,0	4,4	0,2
	TS2	4,8	4,4	5,2	0,3
	TS3	4,5	4,4	4,8	0,2
	TS4	4,8	4,6	5,2	0,3
CPI	TS1	4,6	4,4	4,8	0,1
	TS2	5,2	4,8	5,4	0,2
	TS3	4,8	4,4	5,0	0,2
	TS4	5,0	4,6	5,4	0,3
SIL	TS1	4,5	4,4	4,6	0,1
	TS2	5,0	4,4	5,4	0,3
	TS3	4,8	4,4	5,0	0,2
	TS4	5,0	4,6	5,6	0,3
		Humidade (%)			
Lavação e revestimento	Tratamento	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
LVL (205)	TS1	6,0	4,8	6,8	0,5
	TS2	6,1	5,4	6,8	0,4
	TS3	5,4	5,0	6,2	0,4
	TS4	5,9	5,6	6,0	0,3
CSP (205)	TS1	5,2	4,8	5,6	0,3
	TS2	5,8	5,6	6,6	0,3
	TS3	5,0	4,6	5,4	0,3
	TS4	5,3	4,8	5,6	0,3
CPI (205)	TS1	5,5	5,0	6,0	0,3
	TS2	5,9	5,6	6,2	0,2
	TS3	5,5	5,0	6,4	0,5
	TS4	5,5	5,0	6,0	0,3
SIL (205)	TS1	5,6	5,2	6,4	0,4
	TS2	5,8	5,6	6,2	0,3
	TS3	5,4	4,8	6,0	0,4
	TS4	5,4	5,0	5,8	0,3

## B. Inserções

Tabela B1 – Valores de inserções médios para as diferentes lavações.

Lavação	Tratamento	Inserções (mm)			
		Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
LVL	PE + SWAM (L0x)	-1,43	-1,77	-0,95	0,26
	PE + SWAM (205)	-0,97	-2,51	1,05	1,09
	PE + SWAM + Stavapaste	-1,11	-2,33	0,76	0,85
	PE + PROSIL	-0,31	-2,02	1,24	1,17
CSP	PE + SWAM (L0x)	-1,80	-2,52	-1,23	0,39
	PE + SWAM (205)	-1,29	-1,87	-0,82	0,32
	PE + SWAM + Stavapaste	-1,12	-2,27	0,62	0,77
	PE + PROSIL	-0,81	-1,71	0,82	0,85
CPI	PE + SWAM (L0x)	-1,98	-2,80	-1,09	0,49
	PE + SWAM (205)	-1,44	-2,39	-0,71	0,59
	PE + SWAM + Stavapaste	-1,49	-2,71	-0,80	0,61
	PE + PROSIL	-0,46	-1,89	1,80	1,20
SIL	PE + SWAM (L0x)	-1,57	-2,03	-1,06	0,33
	PE + SWAM (205)	-1,36	-2,22	-0,40	0,61
	PE + SWAM + Stavapaste	-1,29	-1,99	-0,67	0,48
	PE + PROSIL	-1,10	-1,96	-0,51	0,54
		Inserções (mm)			
Lavação e revestimento	Tratamento	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
LVL (205)	PE + SWAM (L0x)	-1,61	-2,55	-0,87	0,50
	PE + SWAM (205)	-1,38	-1,98	0,73	0,84
	PE + SWAM + Stavapaste	-1,46	-2,10	-0,83	0,45
	PE + PROSIL	-1,15	-1,78	-0,69	0,39
CSP (205)	PE + SWAM (L0x)	-2,05	-2,47	-1,59	0,32
	PE + SWAM (205)	-1,64	-2,41	-0,80	0,55
	PE + SWAM + Stavapaste	-1,36	-2,49	-0,60	0,65
	PE + PROSIL	-0,86	-1,42	-0,32	0,37
CPI (205)	PE + SWAM (L0x)	-2,20	-2,62	-1,46	0,36
	PE + SWAM (205)	-1,29	-2,14	1,05	0,89
	PE + SWAM + Stavapaste	-1,21	-1,90	-0,32	0,46
	PE + PROSIL	-1,33	-2,11	-0,78	0,50
SIL (205)	PE + SWAM (L0x)	-1,94	-2,47	-1,49	0,28
	PE + SWAM (205)	-1,75	-2,37	-1,39	0,35
	PE + SWAM + Stavapaste	-1,62	-2,32	-0,64	0,52
	PE + PROSIL	-1,31	-2,08	-0,57	0,45

## C. Forças de Extração

Tabela C1 – Valores de forças de extração médias para as diferentes lavações.

Lavação	Tratamento	Forças de Extração (daN)			
		Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
LVL	PE + SWAM (L0x)	22,4	18,6	27,4	2,5
	PE + SWAM (205)	21,6	16,8	29,5	4,3
	PE + SWAM + Stavapaste	28,0	22,2	35,4	4,8
	PE + PROSIL	27,9	23,8	34,7	3,7
CSP	PE + SWAM (L0x)	23,5	26,1	33,1	3,6
	PE + SWAM (205)	21,5	19,0	24,2	1,7
	PE + SWAM + Stavapaste	26,3	19,6	28,7	3,0
	PE + PROSIL	29,6	25,1	38,1	3,9
CPI	PE + SWAM (L0x)	22,7	16,4	34,8	4,7
	PE + SWAM (205)	24,0	18,5	36,5	5,2
	PE + SWAM + Stavapaste	28,0	22,2	35,4	4,8
	PE + PROSIL	29,0	23,8	35,9	4,4
SIL	PE + SWAM (L0x)	23,6	18,5	35,1	4,9
	PE + SWAM (205)	24,1	18,3	28,8	3,4
	PE + SWAM + Stavapaste	28,5	23,9	36,1	4,5
	PE + PROSIL	31,3	26,5	37,3	3,8
		Forças de Extração (daN)			
Lavação e revestimento	Tratamento	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
LVL (205)	PE + SWAM (L0x)	20,8	16,8	31,3	4,1
	PE + SWAM (205)	24,1	16,0	33,9	6,1
	PE + SWAM + Stavapaste	24,5	18,1	31,8	3,8
	PE + PROSIL	28,4	21,7	37,6	5,5
CSP (205)	PE + SWAM (L0x)	18,9	16,2	23,1	2,4
	PE + SWAM (205)	21,0	17,8	24,3	2,6
	PE + SWAM + Stavapaste	27,4	19,6	42,4	6,9
	PE + PROSIL	28,0	21,6	32,7	2,9
CPI (205)	PE + SWAM (L0x)	22,2	18,8	25,0	2,2
	PE + SWAM (205)	23,0	17,7	32,1	5,2
	PE + SWAM + Stavapaste	23,4	17,5	27,8	3,1
	PE + PROSIL	28,5	23,9	35,0	3,8
SIL (205)	PE + SWAM (L0x)	21,4	15,8	26,5	3,5
	PE + SWAM (205)	20,9	16,2	31,8	4,6
	PE + SWAM + Stavapaste	24,3	18,1	33,1	4,4
	PE + PROSIL	29,8	23,4	34,5	3,2

## D. Ângulos de Contacto

Tabela D1 – Valores de ângulos de contacto médios para as diferentes lavações.

			Ângulos de Contacto (°)						
			Amostra	$\theta_{\text{Água}}$ (°)	Erro	$\theta_{\text{Formamida}}$ (°)	Erro	$\theta_{\text{Diodometano}}$ (°)	Erro
LVL	TS1	-	1	144,0	2,5	136,3	3,3	108,4	4,9
		205	2	144,4	2,6	136,3	4,4	100,0	4,2
	TS2	-	9	141,8	3,7	140,6	3,3	98,5	3,8
		205	10	137,3	3,1	136,4	3,0	99,8	4,2
	TS3	-	17	142,8	3,0	149,3	5,2	101,3	6,5
		205	18	136,9	3,5	141,5	5,5	88,5	4,3
	TS4	-	25	136,3	4,3	149,9	3,6	111,2	5,6
		205	26	138,2	2,5	145,6	5,2	111,1	6,1
CSP	TS1	-	3	150,2	3,6	136,2	3,9	95,2	10,7
		205	4	146,7	5,2	139,7	3,9	95,5	4,0
	TS2	-	11	145,7	2,8	138,7	3,2	103,2	6,4
		205	12	142,0	2,7	135,3	3,8	99,8	5,3
	TS3	-	19	143,0	3,6	144,7	4,1	103,1	5,9
		205	20	133,0	3,0	137,4	4,3	94,4	6,6
	TS4	-	27	147,0	2,4	148,4	3,9	113,1	7,2
		205	28	139,2	3,4	141,7	2,6	107,3	3,7
CPI	TS1	-	5	149,1	2,6	134,9	4,1	98,9	3,8
		205	6	147,3	3,0	131,7	2,7	97,0	5,6
	TS2	-	13	145,4	3,6	136,5	2,6	96,7	8,3
		205	14	138,1	4,7	133,0	3,9	91,0	4,9
	TS3	-	21	138,0	6,0	144,4	2,3	93,8	4,6
		205	22	128,1	1,0	138,6	5,1	89,8	5,0
	TS4	-	29	144,6	3,0	150,4	4,1	112,4	4,6
		205	30	136,2	2,3	143,8	2,7	104,0	1,8
SIL	TS1	-	7	141,8	6,8	138,8	5,1	103,7	3,7
		205	8	141,6	3,1	137,7	5,2	92,4	3,9
	TS2	-	15	144,9	4,2	137,1	3,5	98,9	6,8
		205	16	142,2	3,6	138,1	3,5	88,6	2,9
	TS3	-	23	142,0	3,0	146,0	5,6	99,6	4,0
		205	24	130,2	2,5	140,1	4,3	91,7	5,7
	TS4	-	31	146,8	4,7	147,9	5,4	118,0	6,4
		205	32	144,1	6,7	146,0	3,5	109,8	3,4



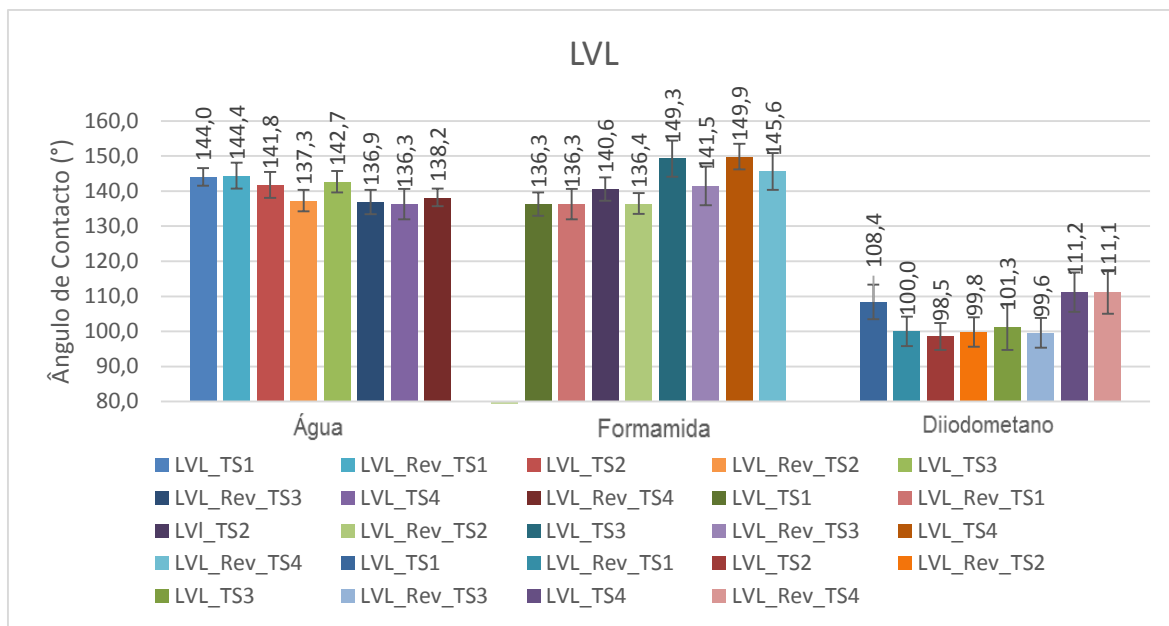


Figura D1 – ângulos de contacto para a lavação LVL.

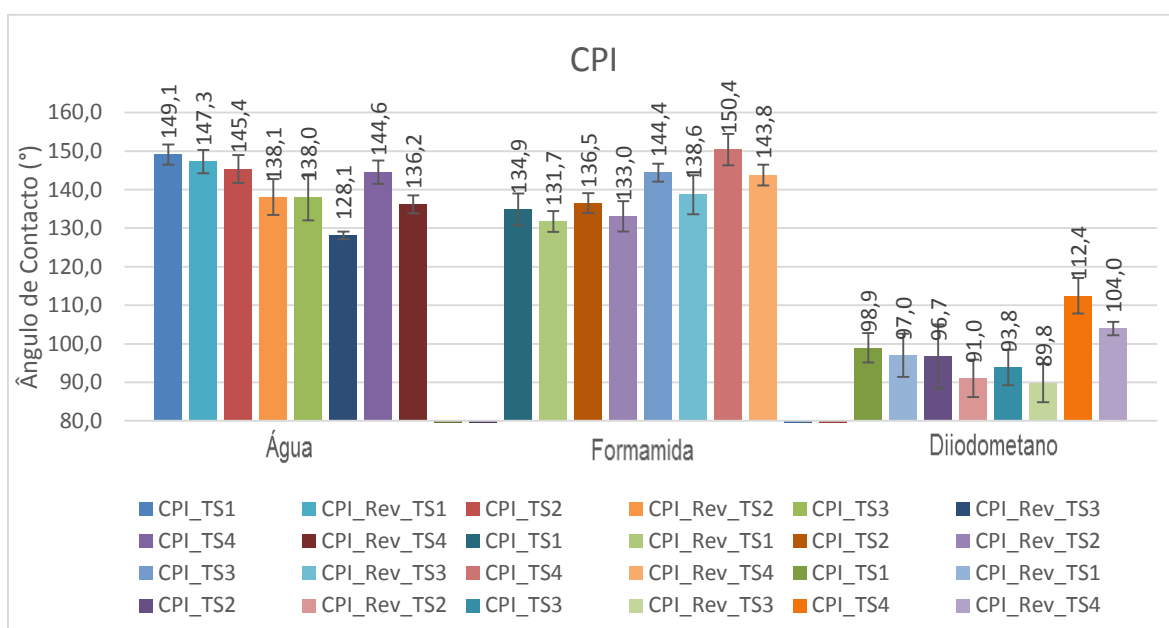


Figura D2 – ângulos de contacto para a lavação CPI.

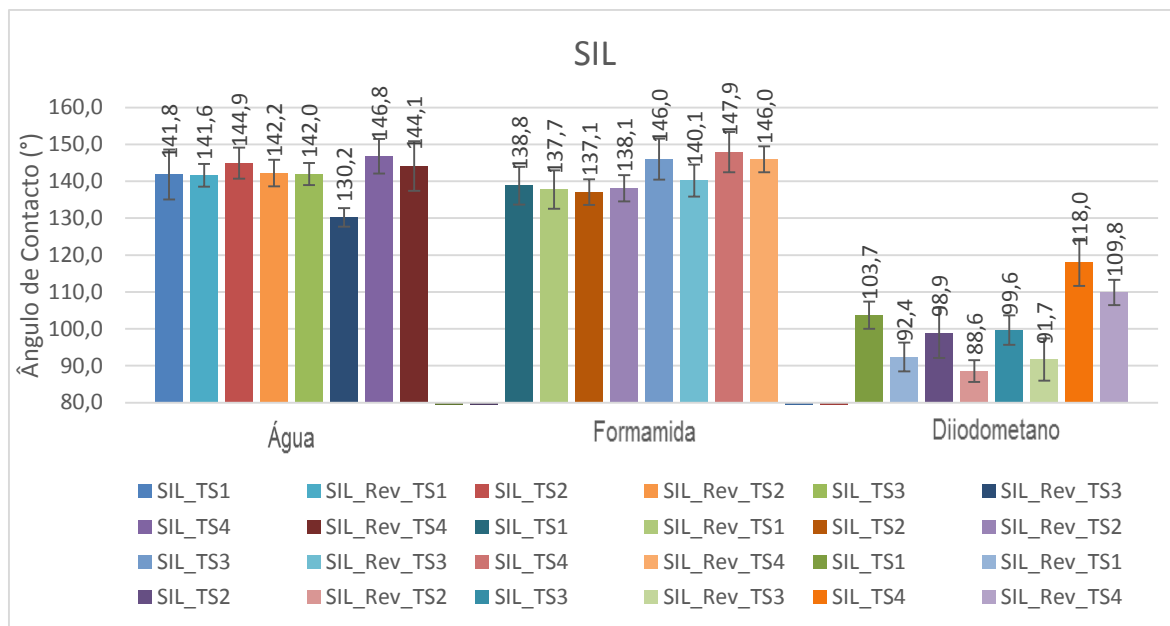


Figura D3 – ângulos de contacto para a lavação SIL.

## E. Energia Livre de Superfície

Tabela E1 – Valores das componentes polares, dispersivas e totais para as diferentes lavações.

		Componente					
		Polar		Dispersiva		Total	
		$\gamma_s^p$ (mN/m)	Desvio Padrão	$\gamma_s^d$ (mN/m)	Desvio Padrão	$\gamma_s$ (mN/m)	Desvio Padrão
LVL	TS1	0,47	0,40	5,46	1,35	5,93	1,75
	TS2	0,82	0,90	7,38	2,75	8,20	3,65
	TS3	0,78	1,06	6,21	2,91	7,00	3,98
	TS4	0,00	0,06	2,82	1,94	2,82	1,99
LVL (205)	TS1	1,15	0,85	7,95	2,22	9,10	3,08
	TS2	0,37	0,52	7,01	2,27	7,38	2,78
	TS3	0,80	1,15	8,87	4,04	9,67	5,19
	TS4	0,02	0,13	3,37	1,78	3,38	1,90
CSP	TS1	2,52	1,31	10,53	2,77	13,05	4,08
	TS2	0,98	0,80	6,68	2,06	7,67	2,86
	TS3	0,58	0,78	5,79	2,47	6,37	3,25
	TS4	0,30	0,43	3,33	1,47	3,63	1,90
	CSP_R I	0,00	0,06	1,77	1,13	1,77	1,19
CSP (205)	TS1	1,58	1,04	8,36	2,44	9,93	3,48
	TS2	0,85	0,77	7,77	2,29	8,62	3,05
	TS3	0,24	0,61	7,70	3,46	7,93	4,08
	TS4	0,12	0,27	4,51	1,78	4,63	2,05
CPI	TS1	2,11	0,94	9,53	1,91	11,63	2,84
	TS2	1,46	1,03	8,88	2,64	10,34	3,67
	TS3	0,80	1,23	8,23	3,85	9,03	5,08
	TS4	0,23	0,45	3,39	1,70	3,62	2,15
CPI (205)	TS1	1,96	0,94	9,93	2,07	11,89	3,00
	TS2	1,09	1,12	10,44	3,43	11,53	4,55
	TS3	0,07	0,41	7,77	4,19	7,84	4,60
	TS4	0,01	0,04	4,00	1,93	4,01	1,97
SIL	TS1	0,50	0,63	6,13	2,17	6,63	2,80
	TS2	1,25	0,90	8,10	2,27	9,35	3,16
	TS3	0,48	0,68	5,33	2,47	5,81	3,15
	TS4	0,10	0,21	2,48	1,13	2,58	1,35
SIL (205)	TS1	1,24	1,09	9,41	3,16	10,65	4,25
	TS2	2,01	1,68	11,38	3,95	13,39	5,63
	TS3	0,17	0,53	8,09	3,75	8,27	4,28
	TS4	0,28	0,48	4,11	1,87	4,39	2,36

## F. Wetting Envelopes

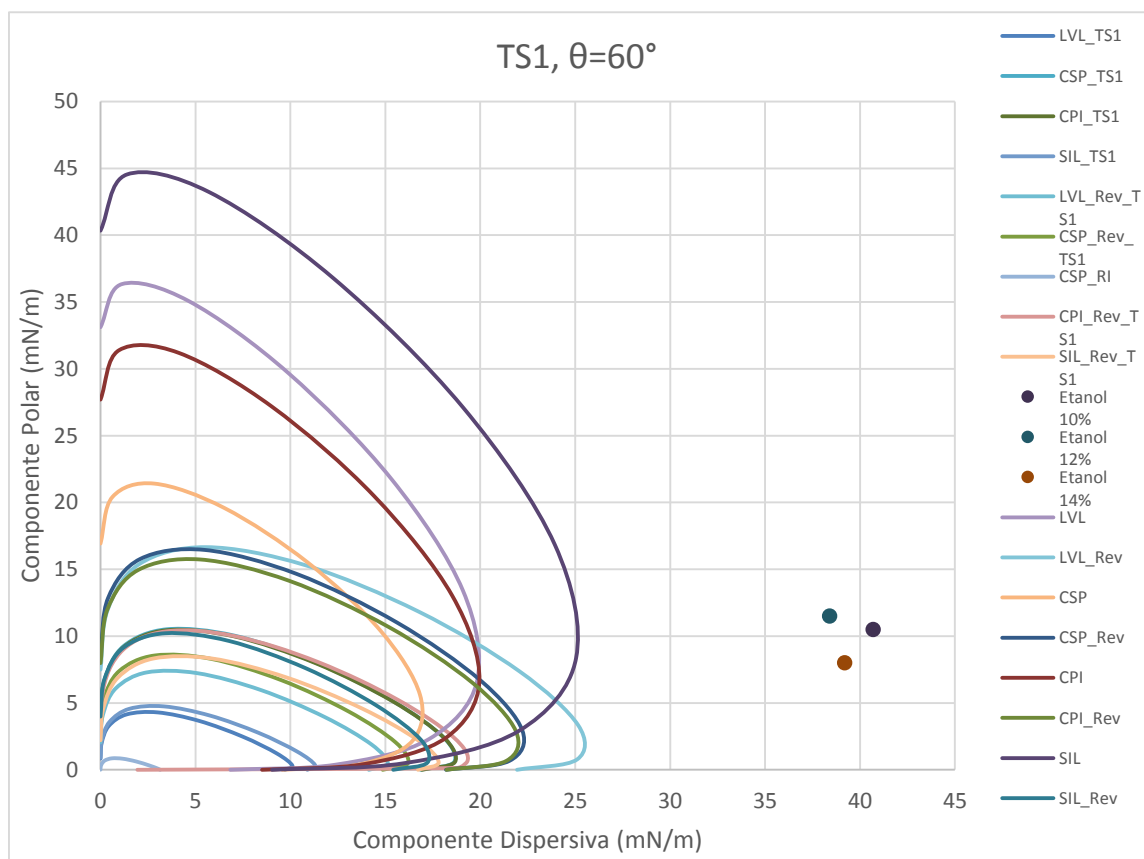


Figura F1 – *Wetting Envelope* para ângulo de contacto de  $60^\circ$  do tratamento TS1.

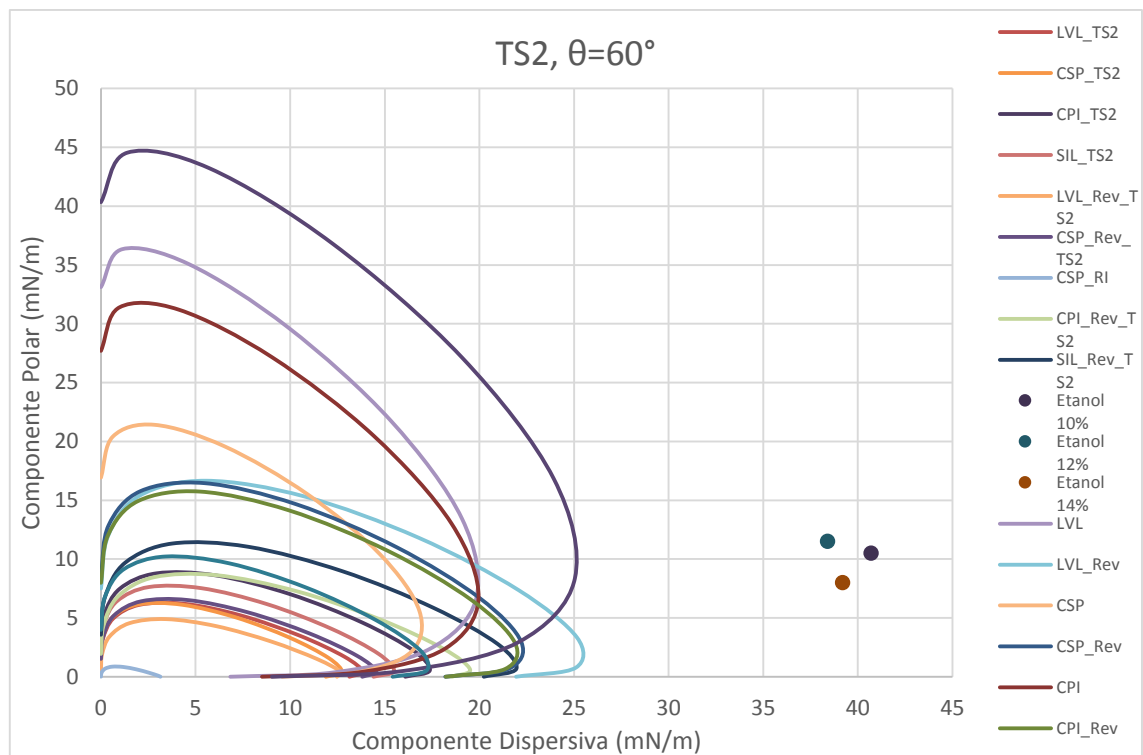


Figura F2 – *Wetting Envelope* para ângulo de contacto de  $60^\circ$  do tratamento TS2.

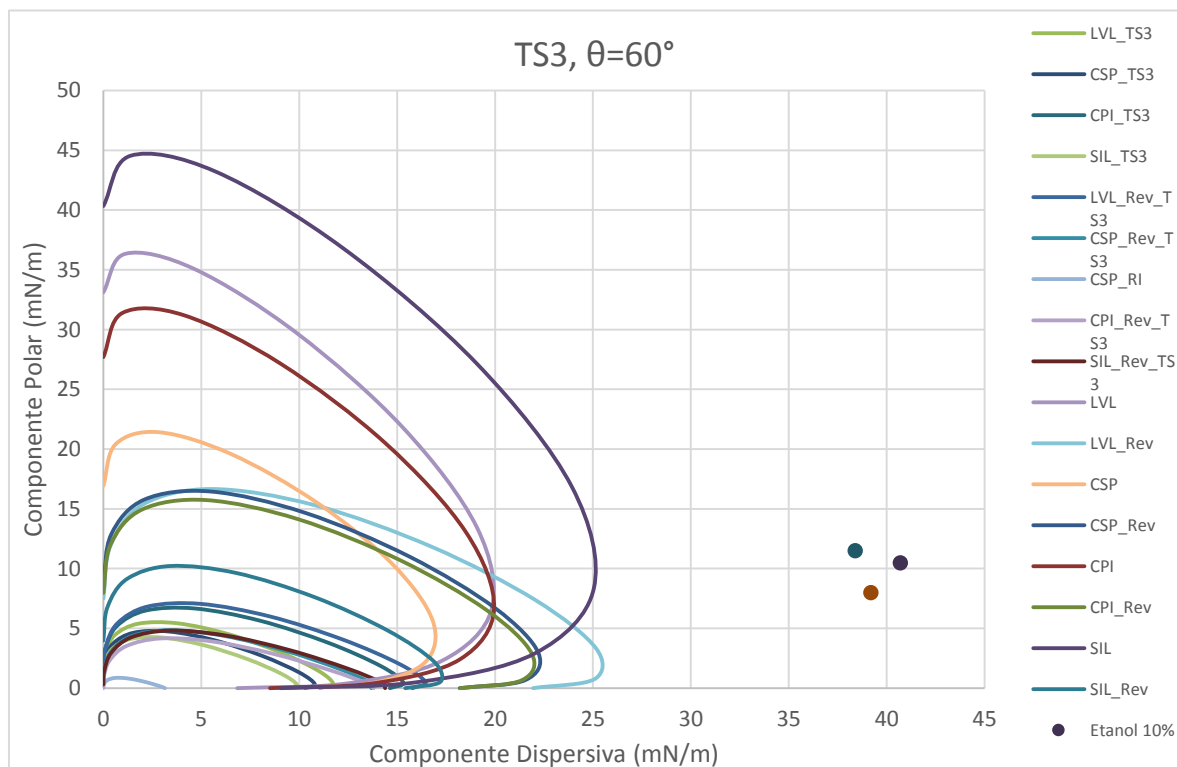


Figura F3 – *Wetting Envelope* para ângulo de contacto de  $60^\circ$  do tratamento TS3.

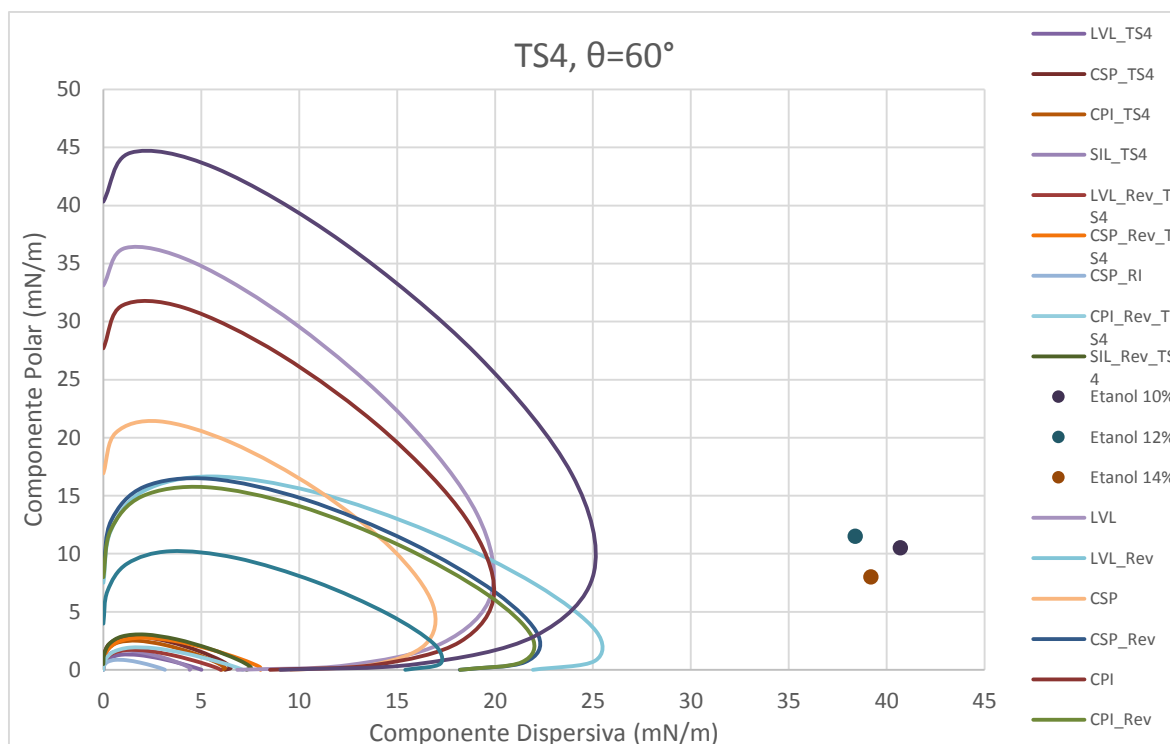


Figura F4 – *Wetting Envelope* para ângulo de contacto de  $60^\circ$  do tratamento TS4.

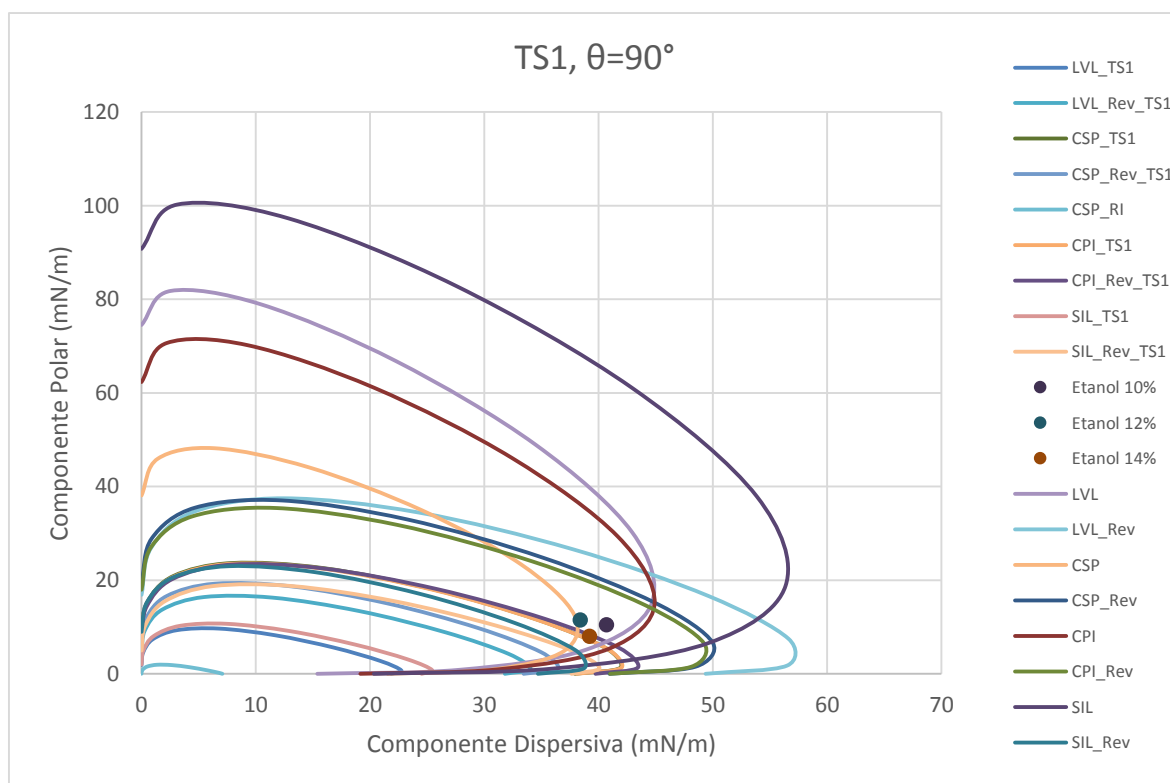


Figura F5 – *Wetting Envelope* para ângulo de contacto de  $90^\circ$  do tratamento TS1.

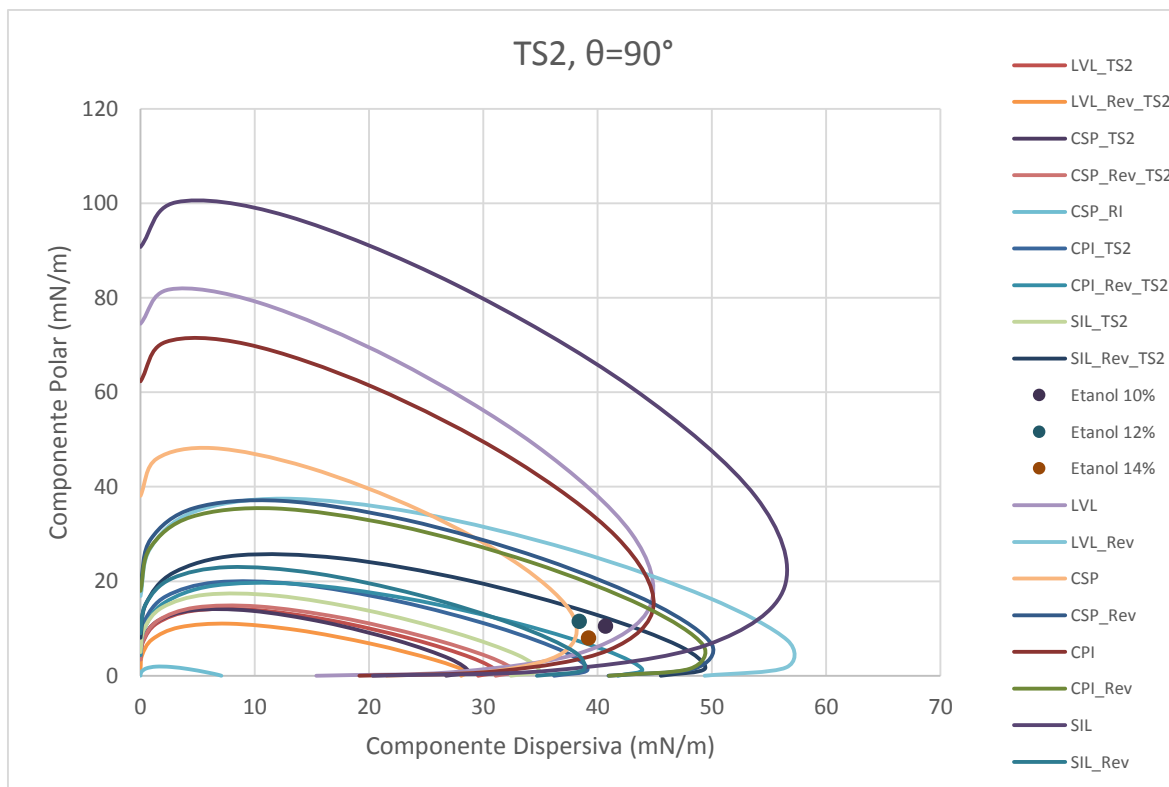


Figura F6 – *Wetting Envelope* para ângulo de contacto de  $90^\circ$  do tratamento TS2.

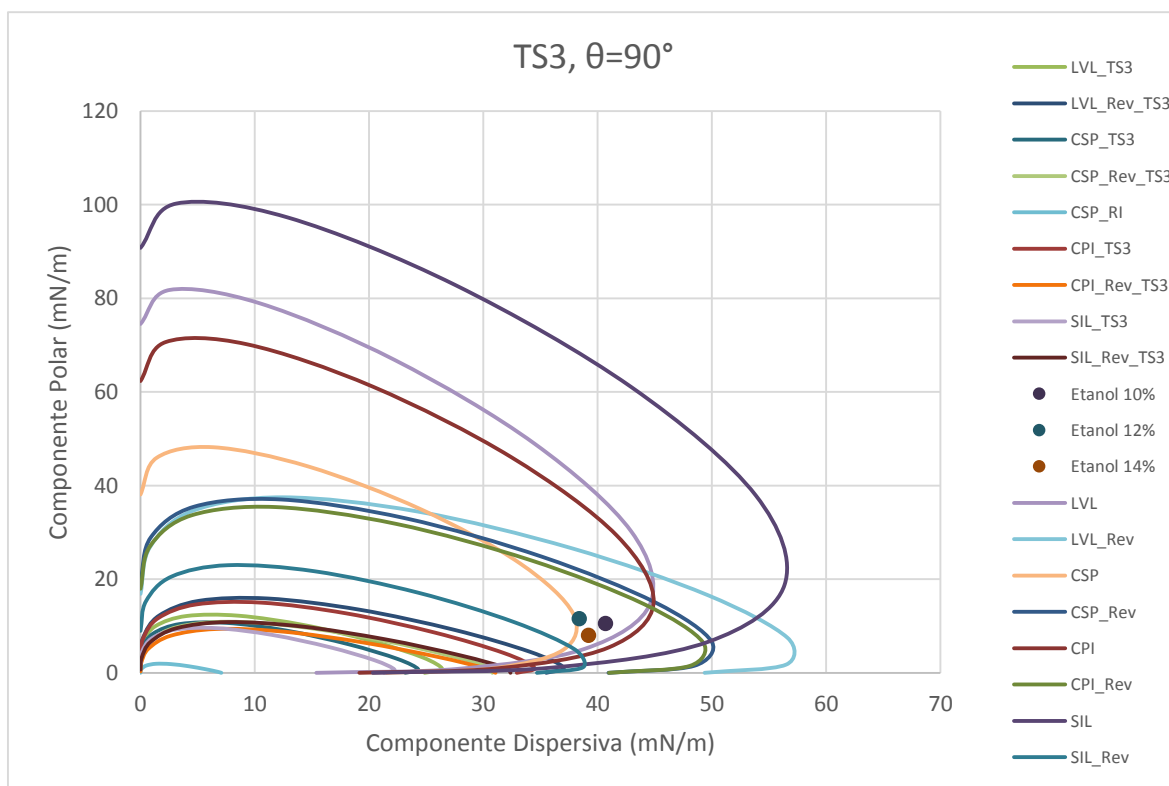


Figura F7 – *Wetting Envelope* para ângulo de contacto de  $90^\circ$  do tratamento TS3.